

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

**MÉMOIRE DE MAÎTRISE PRÉSENTÉ À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES**

**COMME EXIGENCE PARTIELLE DE LA
MAÎTRISE EN SCIENCES DES PÂTES ET PAPIERS**

**PAR
LYNE PROULX**

EFFET DE L'ACIDE PERACÉTIQUE SUR LA PÂTE THERMOMÉCANIQUE

JUILLET 98

2030

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier mon directeur de recherche le Dr Claude Daneault du Centre de recherche en pâtes et papiers de l'Université du Québec à Trois-Rivières et mon co-directeur le Dr Michel C. Barbe de la compagnie Kvaerner Hymac pour leur précieuse collaboration.

Mes remerciements s'adressent également à madame Sylvie Dessureault (directrice de recherche, Kvaerner Hymac Inc.), monsieur Robin Desbiens (technicien de recherche au Centre spécialisé en pâtes et papiers du CEGEP de Trois-Rivières.) et madame Thérèse Walsh (adjointe administrative au Centre spécialisé en pâtes et papiers du CEGEP de Trois-Rivières).

Je remercie aussi ceux et celles qui ont collaboré de près ou de loin à la réalisation de ce projet.

RÉSUMÉ

Dans ce projet, une pâte thermomécanique d'épinette (91%) et de sapin (9%) a été traitée avec de l'acide peracétique (Pa) suivant trois objectifs:

- la cinétique du traitement de la pâte avec l'acide peracétique
- l'enlèvement de la lignine par l'acide peracétique
- la modification de la lignine par l'acide peracétique.

Les paramètres étudiés sur les pâtes traitées ont été le niveau de blancheur (% ISO), le taux de lignine (indice hypo), la demande chimique en oxygène, les coefficients d'absorption, de diffusion et d'absorption U.V.

Les essais sur la cinétique ont démontré que le degré de blancheur ISO augmente avec la concentration d'acide peracétique (Pa) et le pH initial de la pâte. Dans des conditions alcalines, l'acide peracétique détruit les structures de type aldéhyde aromatique.

Les résultats reliés à la délignification montrent qu'il faut une forte concentration d'acide peracétique en milieu acide pour atteindre un niveau acceptable d'enlèvement de la lignine. Ce traitement diminue la blancheur et accentue la teinte jaune de la pâte empêchant ainsi d'atteindre des niveaux de blancheur élevés.

Les essais sur la modification de la lignine ont démontré que la séquence (Pa/P) permet d'atteindre des niveaux de blancheur supérieurs à une séquence à un stade au peroxyde ou à deux stades Pa-P avec un lavage interstade.

TABLE DES MATIÈRES

| | |
|--|--------------|
| REMERCIEMENTS | i |
| RÉSUMÉ | ii |
| LISTE DES FIGURES | vii |
| TABLE DES MATIÈRES | iii |
| LISTE DES TABLEAUX..... | xi |
| CHAPITRE I INTRODUCTION..... | 1 |
| 1.1 Historique..... | 1 |
| CHAPITRE II REVUE DE LITTÉRATURE..... | 3 |
| 2.1 Composition chimique du bois | 3 |
| 2.1.1 Description des principaux constituants | 4 |
| 2.1.1.1 La cellulose | 4 |
| 2.1.1.2 Les hémicelluloses | 5 |
| 2.1.1.3 La lignine | 7 |
| 2.2 Pâtes chimiques et mécaniques | 9 |
| 2.3 Acides peroxygénés | 11 |
| 2.3.1 Pouvoir oxydant | 12 |
| 2.3.2 Chimie des acides peroxygénés | 12 |
| 2.3.3 Cinétique de décomposition de l'acide peracétique..... | 18 |
| 2.3.4 Concept | 19 |
| 2.3.4.1 Réactions avec la lignine..... | 19 |
| 2.3.4.2 Sélectivité..... | 24 |
| 2.3.4.3 Détérioration de la cellulose | 25 |
| 2.3.4.4 L'utilisation de l'acide peracétique pour les pâtes chimiques..... | 27 |
| 2.3.4.5 L'utilisation de l'acide peracétique pour les pâtes mécaniques | 31 |
| 2.3.4.6 Autres utilisations des acides peroxygénés | 34 |

| | |
|---|-----------|
| 2.4 Procédés conventionnels de blanchiment | 36 |
| 2.4.1 Blanchiment au peroxyde d'hydrogène | 36 |
| 2.4.2 Fonction des produits chimiques de la liqueur de blanchiment | 39 |
| 2.5 Blancheur ISO et coordonnées de couleur $L^* a^* b^*$ | 39 |
| 2.6 Absorption UV sur feuille mince | 41 |
| CHAPITRE III EXPÉRIMENTATION..... | 43 |
| 3.1 Prétraitement de la pâte..... | 43 |
| 3.2 Conditions des traitements à l'acide peracétique | 43 |
| 3.2.1 Dosage de l'acide peracétique (Pa) | 43 |
| 3.2.2 Traitements à l'acide peracétique..... | 43 |
| 3.3 Conditions de blanchiment au peroxyde d'hydrogène | 44 |
| 3.3.1 Blanchiment au peroxyde d'hydrogène (P)..... | 44 |
| 3.4 Fabrication des feuilles de blancheur | 44 |
| 3.5 Évaluation des propriétés optiques | 45 |
| 3.6 Détermination de l'indice d'hypo | 45 |
| 3.7 Détermination de la demande chimique en oxygène | 46 |
| 3.8 Formation de feuilles minces, l'absorbance U.V | 46 |
| CHAPITRE IV RÉSULTATS ET DISCUSSION | 48 |
| 4.1 Traitement de la pâte avec l'acide peracétique. | 48 |
| 4.1.1 Variation de la charge d'acide peracétique et du pH initial | 48 |
| 4.1.1.1 Effet sur le niveau de blancheur ISO et la coordonnée b^* | 48 |
| 4.1.1.2 Effet sur l'indice d'hypo | 52 |
| 4.1.1.3 Effet sur la demande chimique en oxygène | 52 |
| 4.1.2 Variation du temps de rétention et de la température pour 8% d'acide peracétique à différents pH | 54 |
| 4.1.2.1 Effet sur le niveau de blancheur ISO et la coordonnée b^* | 54 |
| 4.1.2.2 Effet sur l'indice d'hypo | 55 |

| | | |
|---------|--|----|
| 4.1.2.3 | Effet sur la demande chimique en oxygène | 56 |
| 4.1.3 | Variation du pH avec 5% d'acide peracétique | 57 |
| 4.1.3.1 | Effet sur le niveau de blancheur ISO et la coordonnée b* | 58 |
| 4.1.3.2 | Effet sur les coefficients d'absorption, de diffusion et l'opacité .. | 60 |
| 4.1.3.3 | Effet sur l'absorption U.V..... | 62 |
| 4.2 | Élimination de la lignine par l'acide peracétique..... | 64 |
| 4.2.1 | Élimination de la lignine avec 87.2% Pa en variant le temps de rétention | 65 |
| 4.2.1.1 | Effet sur le niveau de blancheur | 66 |
| 4.2.1.2 | Effet sur l'indice d'hypo | 67 |
| 4.2.1.3 | Effet sur la demande chimique en oxygène | 68 |
| 4.2.2 | Élimination de la lignine avec 87.2% Pa suivi par un blanchiment au peroxyde | 69 |
| 4.2.2.1 | Effet sur le niveau de blancheur | 69 |
| 4.2.3 | Élimination de la lignine avec 10.9% d'acide peracétique en variant le temps rétention | 72 |
| 4.2.3.1 | Effet sur le niveau de blancheur ISO et la coordonnée b* | 73 |
| 4.2.3.2 | Effet sur l'indice d'hypo | 74 |
| 4.2.3.3 | Effet sur la demande chimique en oxygène | 74 |
| 4.2.3.4 | Effet sur les coefficients d'absorption, de diffusion et l'opacité .. | 75 |
| 4.2.3.5 | Effet sur l'absorption U. V..... | 77 |
| 4.2.4 | Variation de la température et du temps de rétention durant l'élimination de la lignine à faible charge de Pa..... | 78 |
| 4.2.4.1 | Effet sur le niveau de blancheur ISO et la coordonnée b* | 79 |
| 4.2.4.2 | Effet sur l'indice d'hypo | 80 |
| 4.2.4.3 | Effet sur la demande chimique en oxygène | 80 |
| 4.2.5 | Élimination de la lignine avec 11.3% Pa suivi d'un blanchiment avec le Pa résiduel et d'un blanchiment au peroxyde..... | 84 |
| 4.2.5.1 | Variation du pH au stade de blanchiment avec le Pa résiduel: effet sur le niveau de blancheur ISO et la coordonnée b* | 86 |

| | | |
|--|--|------------|
| 4.2.5.2 | Variation du temps de rétention et de la température au stade de blanchiment avec le Pa résiduel: effet sur le niveau de blancheur ISO et la coordonnée b* | 88 |
| 4.2.5.3 | La séquence (Pa délign./Pa blanch./P): effets sur le niveau de blancheur ISO et la coordonnée b* | 88 |
| 4.2.6 | Comparaison entre un blanchiment avec un stade P et une séquence (Pa délign./Pa blanch./P) | 92 |
| 4.2.6.1 | Effet sur le niveau de blancheur ISO et la coordonnée b* | 92 |
| 4.3 | Modification de la lignine par l'acide peracétique | 93 |
| 4.3.1 | Blanchiment en deux stades PaP | 93 |
| 4.3.1.1 | Effet sur le niveau de blancheur ISO et la coordonnée b* | 94 |
| 4.3.2 | Blanchiment en deux stades (Pa/P) | 95 |
| 4.3.2.1 | Effet sur le niveau de blancheur ISO et la coordonnée b* | 96 |
| CHAPITRE V CONCLUSIONS | | 99 |
| CHAPITRE VI BIBLIOGRAPHIE | | 101 |

ANNEXE:

I- MÉTHODE DE DOSAGE DE L'ACIDE PERACÉTIQUE

LISTE DES FIGURES

| | | |
|-------------|---|----|
| FIGURE 2.1 | Structure de la cellulose..... | 4 |
| FIGURE 2.2 | Schéma d'une fibre..... | 5 |
| FIGURE 2.3 | Exemples de chaînes d'hémicelluloses..... | 6 |
| FIGURE 2.4 | Structure de la lignine..... | 7 |
| FIGURE 2.5 | Influence de la conjugaison..... | 8 |
| FIGURE 2.6 | Rupture de la matrice de bois en fonction de la température de raffinage..... | 10 |
| FIGURE 2.7 | Acides peroxygénés avec leur acide correspondant..... | 11 |
| FIGURE 2.8 | Conversion du peroxyde en acide peracétique en fonction du rapport molaire..... | 14 |
| FIGURE 2.9 | Conversion du peroxyde en acide de Caro (H_2SO_5) en fonction du rapport molaire | 14 |
| FIGURE 2.10 | Conversion du peroxyde en Pxa en fonction du rapport molaire | 15 |
| FIGURE 2.11 | Oxydation de l'acide peracétique avec des composés modèles..... | 19 |
| FIGURE 2.12 | Oxydation de l'acétovanillone et de l'alcool alpha-méthyl vanillyle par l'acide peracétique à pH 7..... | 21 |
| FIGURE 2.13 | Oxydation de l'alcool vanillyle et de la vanilline par l'acide peracétique..... | 22 |
| FIGURE 2.14 | Oxydation de l'éther benzyle dihydroeugénol avec l'acide peracétique à pH 3..... | 23 |
| FIGURE 2.15 | Réaction de l'acide peroxymonosulfurique avec la lignine..... | 24 |
| FIGURE 2.16 | Réaction du peroxyde d'hydrogène..... | 26 |
| FIGURE 2.17 | Concentrations des produits chimiques contenus dans le Pa à l'équilibre versus le Pa distillé..... | 26 |
| FIGURE 2.18 | Procédé de mise en pâte Milox..... | 36 |

| | |
|---|----|
| FIGURE 2.19 Oxydation sur la lignine par le peroxyde d'hydrogène..... | 39 |
| FIGURE 2.20 Mesure de blancheur..... | 40 |
| FIGURE 2.21 Coordonnées L*, a*, b* (CIE Lab)..... | 41 |
| FIGURE 2.22 Spectre du coefficient d'absorption de la lumière. | 42 |
| FIGURE 4.1 Schéma du traitement de la pâte avec l'acide peracétique..... | 49 |
| FIGURE 4.2 Blancheur ISO et la coordonnée b* en fonction du pH initial..... | 50 |
| FIGURE 4.3 Blancheur ISO avec ou sans neutralisation..... | 51 |
| FIGURE 4.4 Blancheur ISO en fonction de l'indice d'hypo..... | 52 |
| FIGURE 4.5 Blancheur ISO en fonction de la demande chimique en oxygène | 53 |
| FIGURE 4.6 Blancheur ISO et la coordonnée b* en fonction du pH initial..... | 55 |
| FIGURE 4.7 L'indice d'hypo en fonction du pH initial..... | 56 |
| FIGURE 4.8 Demande chimique en oxygène en fonction du pH initial..... | 56 |
| FIGURE 4.9 Schéma du traitement de la pâte avec 5% d'acide peracétique | 57 |
| FIGURE 4.10 Influence du pH initial sur la blancheur ISO et la coordonnée b* pour 5% Pa..... | 59 |
| FIGURE 4.11 Influence du pH initial sur les coefficients d'absorption, de diffusion et opacité pour 5% Pa..... | 61 |
| FIGURE 4.12 Spectre du coefficient d'absorption de la lumière | 62 |
| FIGURE 4.13 Blancheur ISO en fonction de la coordonnée b* | 64 |
| FIGURE 4.14 Schéma du traitement de la pâte avec 87.2% de Pa..... | 65 |
| FIGURE 4.15 Blancheur ISO et coordonnée b* en fonction du temps de rétention | 66 |
| FIGURE 4.16 L'indice d'hypo en fonction du temps de rétention. | 67 |

| | | |
|-------------|--|----|
| FIGURE 4.17 | Demande chimique en oxygène en fonction du temps de rétention | 68 |
| FIGURE 4.18 | Schéma du traitement de la pâte avec 87.2% de Pa suivi par un blanchiment au peroxyde | 69 |
| FIGURE 4.19 | Blancheur ISO et coordonnée b^* en fonction de la charge de peroxyde .. | 71 |
| FIGURE 4.20 | Schéma du traitement de la pâte avec 10.9% de Pa..... | 72 |
| FIGURE 4.21 | Blancheur ISO et coordonnée b^* en fonction du temps de rétention | 73 |
| FIGURE 4.22 | Indice d'hypo en fonction du temps de rétention..... | 74 |
| FIGURE 4.23 | Demande chimique en oxygène en fonction du temps de rétention | 75 |
| FIGURE 4.24 | Coefficients d'absorption, de diffusion et opacité en fonction du temps de rétention..... | 76 |
| FIGURE 4.25 | Spectre du coefficient d'absorption de la lumière | 77 |
| FIGURE 4.26 | Réaction d'oxydation d'une structure guaiacyl..... | 78 |
| FIGURE 4.27 | Influence de la température sur la blancheur ISO et la coordonnée b^* ... | 79 |
| FIGURE 4.28 | Influence de la température sur l'indice d'hypo..... | 80 |
| FIGURE 4.29 | Influence de la température sur la demande chimique en oxygène. | 81 |
| FIGURE 4.30 | Blancheur ISO en fonction de la coordonnée b^* | 83 |
| FIGURE 4.31 | Blancheur ISO en fonction de l'indice d'hypo | 83 |
| FIGURE 4.32 | Blancheur ISO en fonction de la demande chimique en oxygène | 84 |
| FIGURE 4.33 | Schéma du traitement de la pâte avec la séquence (Pa délign./Pa blanch./P)..... | 85 |
| FIGURE 4.34 | Influence du pH initial sur la blancheur ISO pour le stade de blanchiment avec le Pa résiduel | 86 |
| FIGURE 4.35 | Influence du pH initial sur la coordonnée b^* pour le stade de blanchiment avec le Pa résiduel | 87 |

| | | |
|-------------|--|----|
| FIGURE 4.36 | Delta pH en fonction du pH initial | 88 |
| FIGURE 4.37 | Influence du temps de rétention et de la température sur la blancheur ISO et la coordonnée b* pour le stade de blanchiment avec le Pa résiduel.... | 89 |
| FIGURE 4.38 | Les résultats de blancheur ISO obtenus dans la séquence (Pa délign./Pa blanch./P)..... | 90 |
| FIGURE 4.39 | Les coordonnées b* obtenus dans la séquence (Pa délign./Pa blanch./P)..... | 91 |
| FIGURE 4.40 | Blancheur ISO et coordonnée b* en fonction de la charge de peroxyde . | 92 |
| FIGURE 4.41 | Schéma du traitement de la pâte avec la séquence PaP | 93 |
| FIGURE 4.42 | Blancheur ISO et coordonnée b* en fonction de la charge de peroxyde comparaison entre un stade P et deux stades PaP | 94 |
| FIGURE 4.43 | Schéma du traitement de la pâte avec la séquence (Pa/P) | 95 |
| FIGURE 4.44 | Blancheur ISO en fonction du pourcentage d'oxygène actif | 96 |
| FIGURE 4.45 | La coordonnée de couleur b* en fonction du pourcentage d'oxygène actif..... | 97 |
| FIGURE 4.46 | Blancheur ISO en fonction de la coordonnée b* | 98 |

LISTE DES TABLEAUX

| | | |
|-------------|---|----|
| TABLEAU 2.1 | Composition chimique variant avec l'espèce de bois. | 4 |
| TABLEAU 2.2 | Acides peroxygénés. | 11 |
| TABLEAU 2.3 | Conditions expérimentales. | 34 |
| TABLEAU 4.1 | Conditions de traitement à l'acide peracétique | 49 |
| TABLEAU 4.2 | Cinétique de la décomposition de l'acide peracétique | 58 |
| TABLEAU 4.3 | pH finaux des blanchiments au peroxyde..... | 70 |
| TABLEAU 4.4 | Les pH initial et final d'un stade P | 91 |

CHAPITRE I

INTRODUCTION

1.1 HISTORIQUE

Les pâtes mécaniques ou chimicomécaniques de résineux présentent des limites pour leur utilisation pour les papiers fins. Leur blancheur maximale de 80-82% ISO, leur teinte jaune et leur réversion de blancheur les laissent loin derrière les pâtes kraft à haute blancheur (88-90% ISO). La lignine contenue dans la pâte mécanique est responsable de ces limites. Il y a beaucoup de recherches en cours pour trouver une solution qui pourrait diminuer ces effets négatifs de la lignine [1-7]. Dans cet ordre d'idée, l'utilisation de l'acide peracétique a été examinée dans le présent projet.

Beaucoup de travaux montrent l'utilisation des acides peroxygénés sur les pâtes chimiques et très peu sur les pâtes mécaniques. L'acide peracétique est reconnu comme un agent de délignification sélectif des pâtes kraft non blanchies [8-9]. Quelques travaux ont été publiés dans les années soixante sur l'utilisation de l'acide peracétique dans les pâtes mécaniques. Wayman et coll. [10] considéraient l'acide peracétique (Pa) comme un agent de blanchiment efficace pour la pâte de meule. Stevens et Marton [11] ont amélioré les propriétés d'une pâte de meule non blanchie en délignifiant et modifiant partiellement cette pâte.

En 1989, le brevet de Liebergott et Heitner [12] a montré que les pâtes à haut rendement et à très haut rendement pouvait être blanchies adéquatement avec la séquence PRP: composé peroxygéné, réducteur, composé peroxygéné. Les composés peroxygénés employés dans le premier et le troisième stade incluaient l'acide peracétique. Plus récemment, Li et ses coll. [3] ont blanchi une pâte de meule d'épinette de 63.7 à 85.5% ISO avec la séquence suivante: (PaP)P.

Les premiers essais dans le cadre de ce projet ont permis d'étudier la cinétique du traitement de la pâte avec l'acide peracétique. Dans la deuxième et troisième partie, l'élimination et la modification de la lignine par l'acide peracétique ont été évalués sur une pâte thermomécanique de sapin et d'épinette.

CHAPITRE II

REVUE DE LITTÉRATURE

2.1 COMPOSITION CHIMIQUE DU BOIS

Dans la fabrication du papier, les arbres utilisés se classent suivant deux groupes: les résineux (ex.: sapin, pin, épicéa, etc) et les feuillus (ex.: peuplier, tremble, bouleau, hêtre, chêne, châtaignier, etc). La composition chimique du bois de résineux et de feuillus est très complexe [13], les principaux composants sont distribués comme suit :

a) les glucides :

la cellulose
les hémicelluloses

b) les substances phénoliques:

la lignine
les tanins (O-hétérosides), les substances colorées, etc.

c) les résines:

les constituants volatils comme la térébenthine
les acides résiniques (les bois feuillus n'en contiennent pas)
les esters des acides gras, du glycérol ou des stérols
les terpènes et les composés terpénoïdes

d) les protéines

elles se forment au cours du développement des tissus dans le bois jeune

e) les constituants minéraux:

calcium, potassium, magnésium, sodium. Il y a également du fer, de l'alumine, du manganèse, etc

f) les constituants mineurs:

alcaloïdes, aldéhydes, acides dicarboxyliques sous la forme de leurs sels de calcium.

Le pourcentage des constituants qui entrent dans la composition du bois peut varier suivant l'espèce, l'âge et l'origine du bois tel que présenté dans le tableau 2.1.

TABLEAU 2. 1 Composition chimique variant avec l'espèce de bois [14].

| Espèces | Extractibles solubles dans l'éther | Lignine, % | Cellulose et hémicellulose, % |
|------------------|------------------------------------|------------|-------------------------------|
| Sapin | 1.8 | 27.7 | 70.1 |
| Épinette blanche | 2.1 | 27.0 | 70.7 |
| Épinette noire | 1.0 | 27.3 | 71.5 |
| Pin gris | 4.3 | 27.4 | 68.1 |
| Bouleau | 1.9 | 18.1 | 79.6 |

2.1.1 Description des principaux constituants

2.1.1.1 La cellulose

La cellulose est constituée de longues chaînes de motifs anhydroglucose; cette unité porte le nom de cellobiose (figure 2.1) [13].

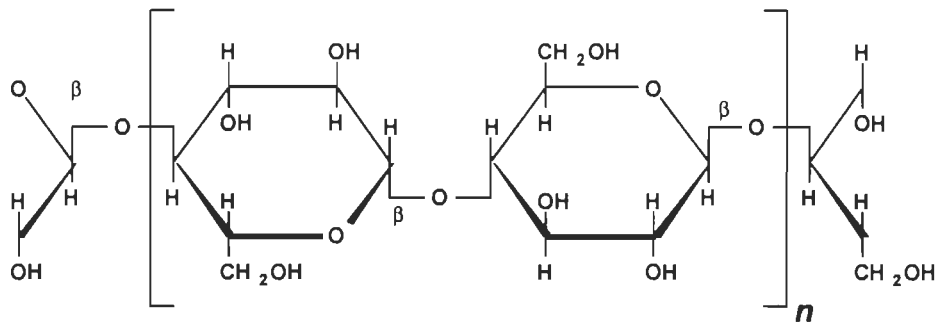


FIGURE 2. 1 Structure de la cellulose [13].

La fibre est l'élément fondamental de la formation du papier. C'est dans la paroi secondaire S₂ (figure 2.2) d'une fibre qu'il y a la plus grande concentration en cellulose. Les macromolécules de cellulose sont associées en microfibrilles et sont liées entre elles par des liaisons hydrogène. L'enchevêtrement de ces microfibrilles constitue donc la fibre. Pour les conifères, la fibre est fermée aux deux extrémités et porte le nom de trachéide. Elle est

formée de deux parois: la paroi primaire qui sert de gaine et la paroi secondaire qui est composée de microfibrilles. Chaque couche de cette paroi contient des microfibrilles orientées aléatoirement [13].

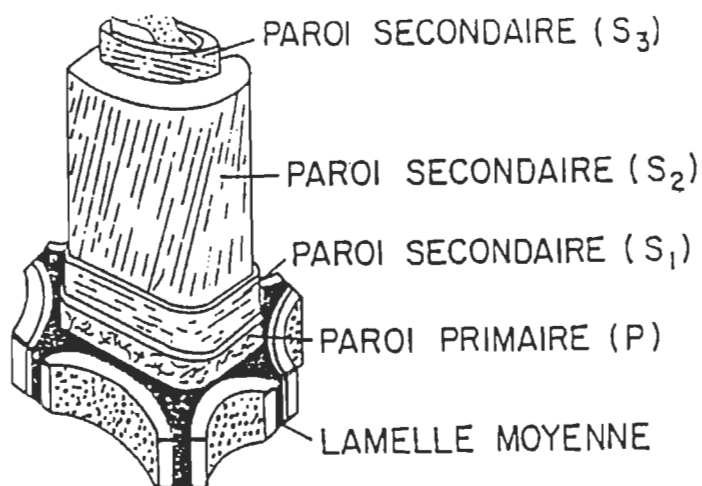


FIGURE 2. 2 Schéma d'une fibre [14].

La cellulose n'est pratiquement pas soluble dans l'eau, dans les solutions alcalines diluées et dans les solutions acides. Elle se dégrade à une température supérieure à 150°C et dans des conditions alcalines sévères par hydrolyse et oxydation. En présence d'air et d'humidité, la lumière spécialement les rayons U.V. dégradent aussi la cellulose [13].

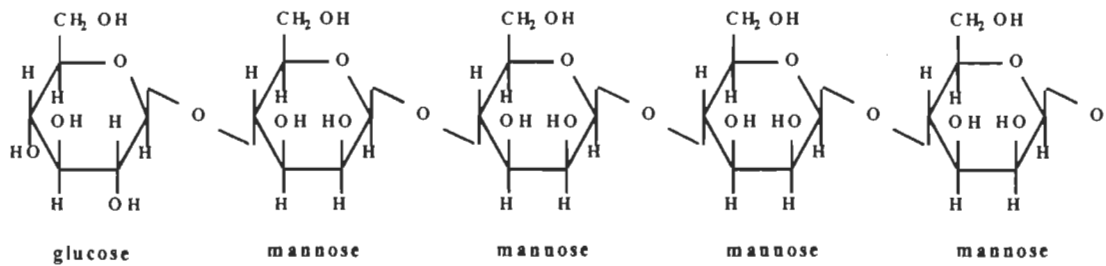
2.1.1.2 Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des groupes de polysaccharides de faible poids moléculaire [16]. Les chaînes d'hémicelluloses sont constituées de différents sucres, tels que les pentoses à cinq atomes de carbone (xylose, arabinose), on les retrouve en grande quantité dans les bois feuillus, les hexoses à six atomes de carbone (glucose, mannose, galactose) se trouvent plus particulièrement dans les bois résineux, ainsi que les acides uroniques (figure 2.3) [13].

Une partie des hémicelluloses est localisée dans la paroi primaire, dans la lamelle mi-toyenne et plus ou moins dans la paroi secondaire de la fibre. Elles sont beaucoup plus

faciles à dégrader que la cellulose par coupure des ramifications latérales et des chaînes linéaires dans les traitements acides ou alcalins [13]. Les hémicelluloses se différencient de la cellulose par leur grande aptitude à l'hydrolyse dans des solutions d'acides diluées et par sa solubilité dans des solutions alcalines [16].

CHAÎNE LINÉAIRE DE GLUCOMANNANE



CHAÎNE RAMIFIÉE DE XYLANE

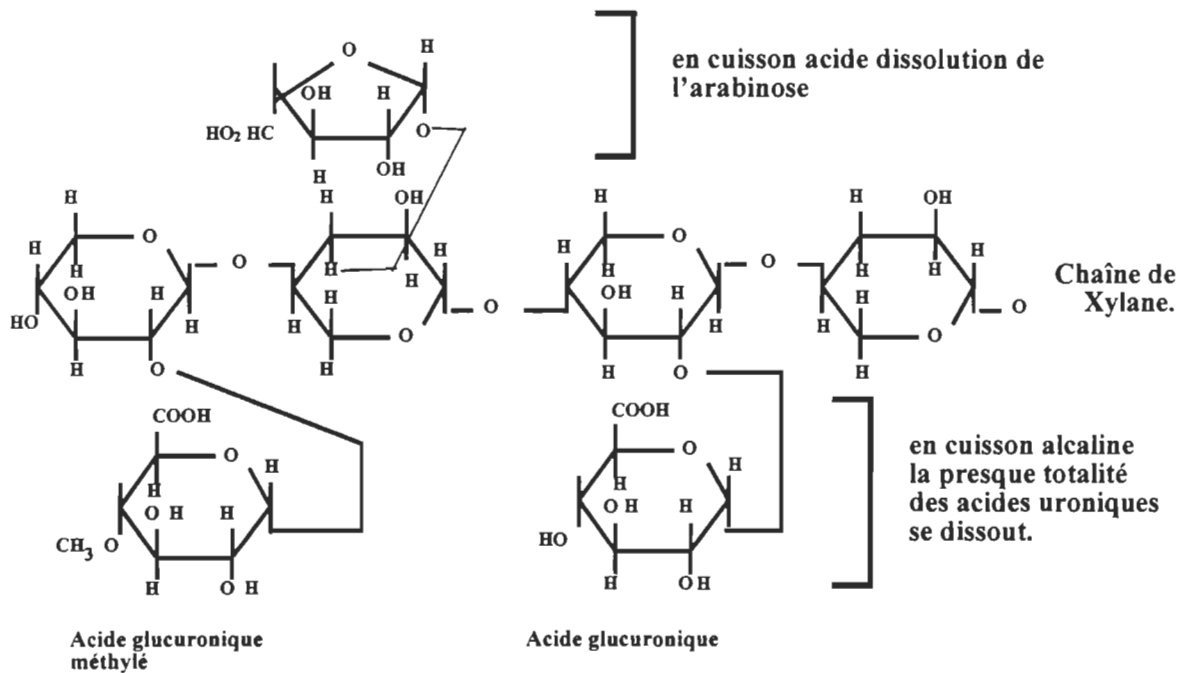


FIGURE 2. 3 Exemples de chaînes d'hémicelluloses [13].

2.1.1.3 La lignine

La lignine est un polymère tridimensionnel, aromatique et hautement ramifié (figure 2.4) [16]. Les bois résineux en contiennent de 24 à 27 % alors que les bois feuillus de 18 à 23 % [13]. Elle est constituée de groupements chromophores qui lui confèrent une coloration sous l'effet de la lumière [14]. Les principaux groupements fonctionnels responsables de ce phénomène de coloration sont les suivants:

- doubles liaisons éthyléniques
- groupements carbonyles
- noyaux phénoliques
- quinones

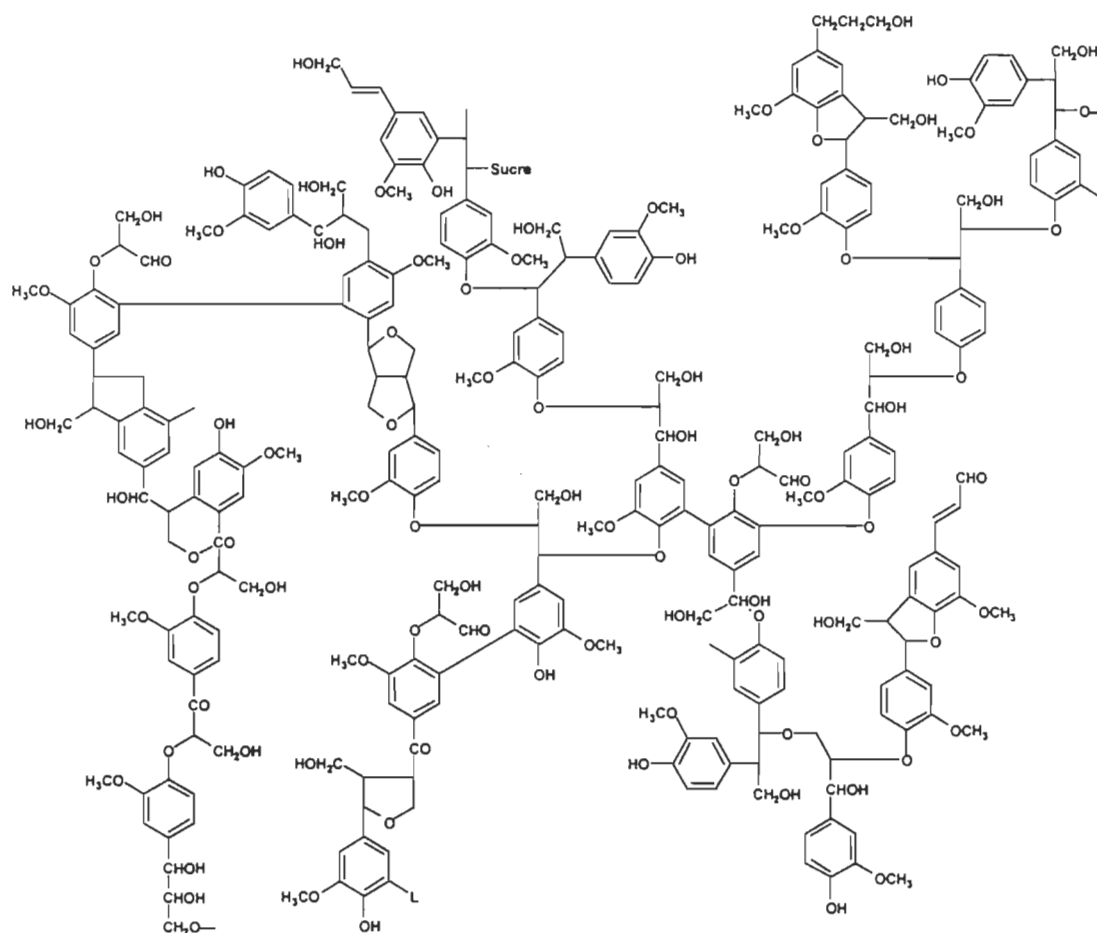


FIGURE 2. 4 Structure de la lignine [17].

Généralement, ces groupements ne sont pas colorés. Toutefois, dans une molécule complexe, les nombreuses possibilités de conjugaisons entre les chromophores permettent le déplacement de l'absorption vers des grandes longueurs d'onde et donc l'apparition de coloration [14]. La figure 2.5 illustre cette influence de la conjugaison. Le premier composé qui absorbe jusqu'à 300 nm contient trois doubles liaisons (cycle aromatique). Le second absorbe jusqu'à 350 nm avec l'ajout du nouveau chromophore soit une liaison double sur la chaîne latérale. Le troisième possède cinq doubles liaisons conjuguées, suite à l'addition d'un groupement carbonyle et absorbe à 420 nm. Comme le domaine du visible se situe entre 400 et 700 nanomètres, une coloration sera observée pour le dernier composé [14]. Les possibilités de conjugaison et de délocalisation d'électrons constituent les caractéristiques principales pour les groupements chromophores.

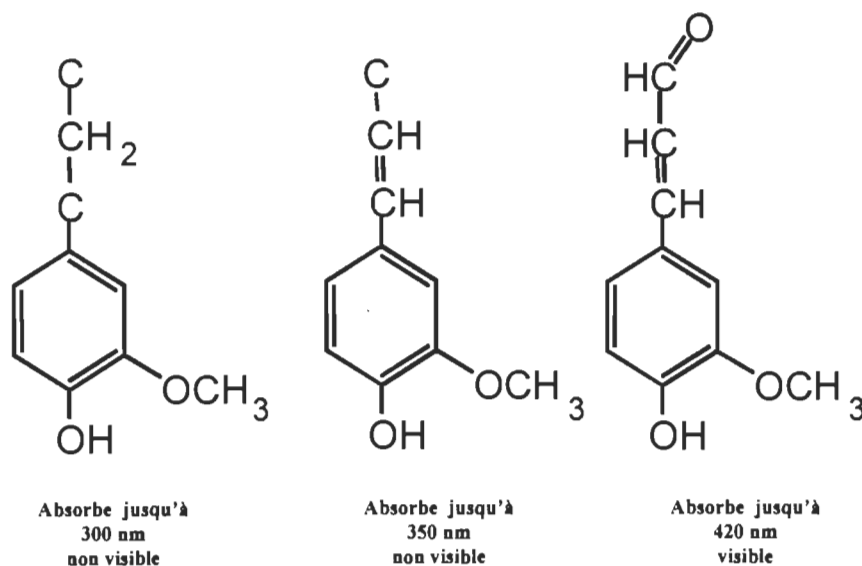


FIGURE 2. 5 Influence de la conjugaison [14].

Au niveau de la fibre, la lignine (70%) se situe dans la lamelle mitoyenne (M) et le reste dans la paroi primaire et S3. La fonction première de la lamelle mitoyenne est de fixer les fibres les unes aux autres et leur procurer une grande rigidité avec la lignine. La séparation

des fibres est facilitée à des températures élevées puisque la lamelle mitoyenne est ramollie. Elle peut même être dissoute par certains agents chimiques [13].

2.2 PÂTES CHIMIQUES ET MÉCANIQUES

Les pâtes chimiques sont des pâtes obtenues à partir de copeaux de bois soumis à une cuisson dans une solution aqueuse contenant des produits chimiques appropriés, sous des températures et des pressions élevées. Les deux principaux procédés sont le kraft (alcalin) et le bisulfite (acide). Le procédé kraft est le plus utilisé en raison des avantages présentés par la récupération des produits chimiques et la meilleure résistance de la pâte obtenue [15]. Le procédé bisulfite est plus répandu en Europe, l'Allemagne étant le plus gros producteur.

Lors du blanchiment de ces pâtes, la majorité de la lignine et une partie des polysaccharides sont éliminés, de même que certaines matières extractibles [14]. Le rendement pour une pâte complètement blanchie est aussi faible que 35 à 45%. L'élimination de la lignine entraîne une perte importante de glucides qui a pour effet de diminuer le rendement de la pâte [16].

La pâte thermomécanique (PTM) appartient à la famille des pâtes mécaniques. Elle se différencie des autres par son procédé de mise en pâte, les copeaux sont soumis à un traitement à la vapeur (étuvage à une température supérieure à 100°C) avant le défibrage. Au premier stade du procédé, le défibrage s'effectue sous pression (2 à 3 bars) à une température comprise entre 110 et 130°C, au deuxième stade, le raffinage est effectué à la pression atmosphérique [14]. L'étuvage des copeaux facilite la séparation des fibres et endommage moins leur surface (fibrillation) car le bois est porté à une température supérieure à la température de transition vitreuse de la lignine dans la lamelle mitoyenne [13, 18, 19]. Lorsque la température de traitement des copeaux n'est pas très élevée, la séparation des fibres se fait dans des conditions qui favorisent la conservation de la longueur des fibres [14].

Dans le cas, où les températures sont plus élevées, la séparation des fibres a lieu dans la lamelle mitoyenne, laissant ainsi une couche de lignine sur la surface de la fibre. Dans ces conditions, la fibrillation et la flexibilité des fibres sont moins favorisées par conséquent le développement des liens interfibres est influencé [14, 20]. La température de traitement des copeaux définit le lieu de rupture ainsi que la nature de la surface exposée suite à cette rupture (figure 2.6) [18]. Dans un procédé de mise en pâte thermomécanique, la séparation des fibres se fait principalement aux limites de la couche extérieure de la paroi secondaire i.e. S1/S2 [13].

De plus le blanchiment de ces pâtes consiste à modifier les groupements chromophores sans entraîner une solubilisation de la lignine pour maintenir un rendement se situant entre 80 et 96%. Les produits chimiques utilisés sont des agents oxydants comme le peroxyde d'hydrogène et des agents réducteurs comme l'hydrosulfite de sodium [14].

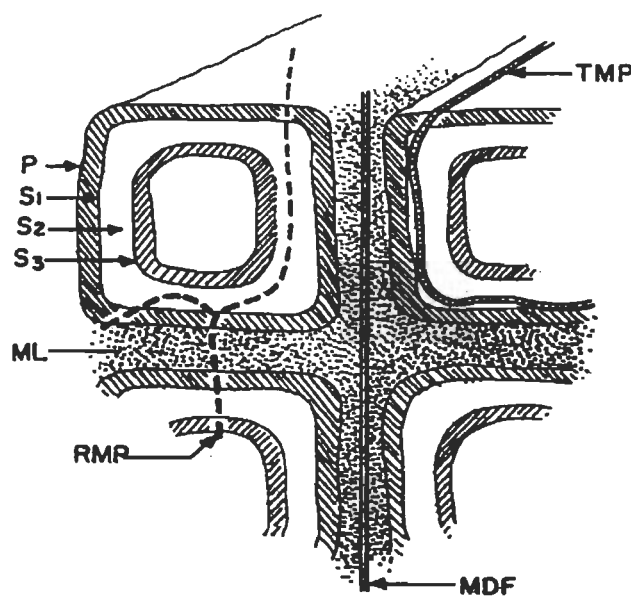


FIGURE 2. 6 Rupture de la matrice de bois en fonction de la température de raffinage [18].

PMR-pâte mécanique de raffineur 20-95°C

PTM-pâte thermomécanique 110-150°C

PPDM-panneaux particules à densité moyenne 170-190°C

2.3 ACIDES PEROXYGÉNÉS

Un acide peroxygéné ou peracide est un acide qui comporte un groupement perhydroxyle (-OOH) en remplacement d'un hydroxyle (figure 2.7). La formation de ces acides s'effectue en fixant un atome d'oxygène du peroxyde à l'acide de base [21].

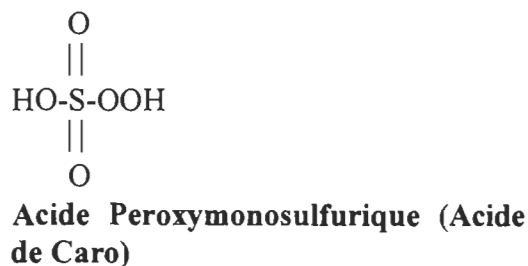
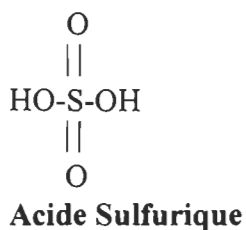
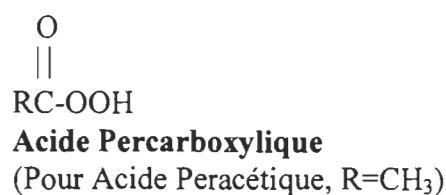
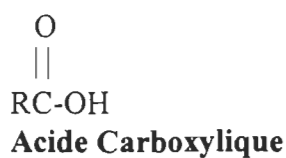


FIGURE 2.7 Acides peroxygénés avec leur acide correspondant.

Les acides peroxygénés sont des agents de délignification, des activateurs pour la lignine avant un stade d'oxygène ou de peroxyde et des agents de blanchiment dans les derniers stades de blanchiment [22]. Ils sont regroupés au tableau 2.2 avec leur réaction d'équilibre.

TABLEAU 2.2 Acides peroxygénés [22-23]

| | |
|------------|---|
| Ps | Peroxyde d'hydrogène acide $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HOO}^+\text{H}_2$ |
| Pa | Acide peracétique $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COOOH} + \text{H}_2\text{O}$ |
| Px | Acide peroxymonosulfurique $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{SO}_5 + \text{H}_2\text{O}$ |
| Pxa | Acides peroxygénés mixtes ou peroxyacides $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{SO}_5 + \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COOOH} + \text{H}_2\text{O}$ |
| DMD | Diméthylldioxirane $\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{NaHCO}_3 \leftrightarrow \text{H}_3\overset{\text{O}-\text{O}}{\underset{\diagup \quad \diagdown}{\text{C}}}\text{CH}_3 + \dots$ |
| Pf | Acide performique $\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{HCOOOH} + \text{H}_2\text{O}$ |

2.3.1 Pouvoir oxydant

L'acide peracétique est un agent oxydant fort qui peut délignifier et blanchir la pâte plus rapidement et mieux que le peroxyde lui-même [23]. L'anion HSO_5^- de l'acide de Caro est aussi un agent oxydant plus fort que le peroxyde alcalin ou l'oxygène. Il a un potentiel de délignification et de blanchiment similaire au chlore et au bioxyde de chlore [23]. Le potentiel d'oxydation des agents de blanchiment peut être réparti comme suit :

| | <u>E°</u> |
|--|-----------|
| $\text{HClO}_2 + 3\text{H}^+ + 4\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$ | 1.56 |
| $\text{HSO}_5^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$ | 1.44 |
| $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Cl}^-$ | 1.36 |
| $\text{ClO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{HClO}_2$ | 1.15 |
| $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$ | 1.06 |
| $\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \leftrightarrow 3\text{OH}^-$ | 0.87 |
| $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \leftrightarrow 4\text{OH}^-$ | 0.40 |

2.3.2 Chimie des acides peroxygénés

La réactivité des acides peracétique, performique et de Caro empêchent qu'ils soient entreposés à long terme ou transportés sous forme concentrée, il est donc préférable que leur fabrication soit sur le site. Actuellement, leur utilisation dans le blanchiment a été partiellement limitée par le manque de facilité d'opération et de fabrication sur le site. Les acides peroxygénés ne sont pas commercialement disponibles à grand volume comme produits chimiques spécialisés [23, 24]. Actuellement certaines usines en Europe utilisent l'acide peracétique dans leur séquence de blanchiment (TCF), la fabrication de l'acide est sur un site près de l'usine.

L'acide peracétique (Pa) à l'équilibre est préparé en ajoutant de l'acide acétique glacial à du peroxyde d'hydrogène contenant l'acide sulfurique comme catalyseur. Selon la procédure utilisée par Amini et Webster [25], le mélange est chauffé à 45°C pendant deux heures et

entreposé dans le réfrigérateur toute la nuit pour atteindre l'équilibre. Le facteur important qui doit être considéré dans la production des acides peroxygénés, c'est le rendement de la conversion du peroxyde d'hydrogène. Ce dernier peut être optimisé en augmentant le rapport molaire de l'acide par rapport au peroxyde ou en utilisant du peroxyde à 70% de concentration au lieu de 50%. La figure 2.8 montre bien l'effet du rapport molaire acide acétique / peroxyde et la concentration de peroxyde sur les rendements des réactions de conversion à l'état d'équilibre en acide peracétique. Un rapport molaire et une concentration élevés permettent une plus grande conversion du peroxyde [21]. L'augmentation du rapport molaire n'est pas économique car l'acide peracétique est dispendieux. De plus, l'équilibre est atteint lentement après quelques heures. Pour atteindre l'équilibre vers la formation de l'acide peracétique, la distillation sous vide demeure une solution [23].

À part le coût sur l'investissement pour le plan de distillation, le coût du Pa distillé est inférieur au Pa à l'équilibre. Le peroxyde et l'acide acétique résiduels sont utilisés pour la génération de l'acide peracétique [8].

Le seconde acide peroxygéné étudié est l'acide de Caro (Px), à l'équilibre, il est préparé en ajoutant de l'acide sulfurique à du peroxyde d'hydrogène. La formation de Px est favorisée par la réduction de l'eau et l'augmentation du rapport molaire du H_2SO_4 et du H_2O_2 (figure 2.9). La conversion du H_2O_2 en H_2SO_5 atteint un rendement maximum de 45% avec 1.5 moles de H_2SO_4 et 1 mole de H_2O_2 (50%) [23]. L'acide de Caro se décompose rapidement en oxygène et en sulfate de sodium à pH supérieur à 6 [9]. Pour un maximum d'oxygène efficace disponible et des propriétés physiques optimales, le pH doit idéalement se situer entre 4-6 et diminuer à 2.5 à la fin du stade de délignification [9].

Les acides peroxygénés mixtes sont produits par l'ajout d'acide acétique à l'acide de Caro. L'acide acétique réagit avec le peroxyde d'hydrogène présent dans l'acide de Caro et permet d'atteindre une plus grande conversion de peroxyde en acides peroxygénés.

Des conversions aussi élevées que 85 à 95% peuvent être obtenues, à partir de conversion de peroxyde en acide peroxymonosulfurique inférieure à 50%. L'équilibre de la réaction pour la formation de Pxa est obtenu après 30 minutes de réaction.

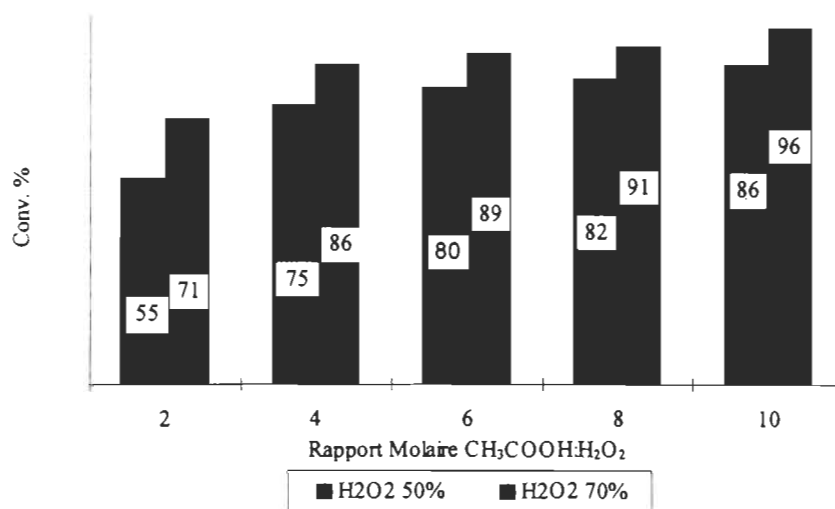


FIGURE 2.8 Conversion du peroxyde en acide peracétique en fonction du rapport molaire [21].

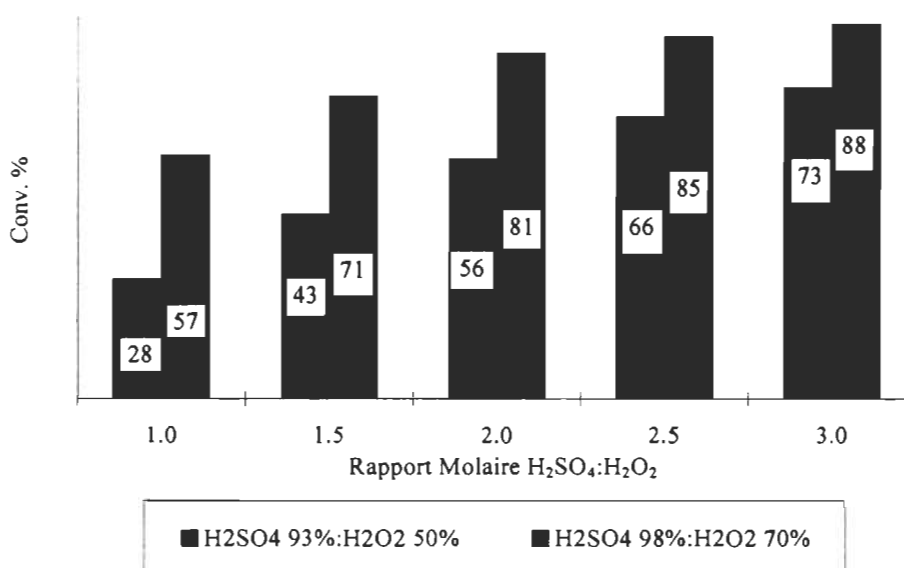


FIGURE 2.9 Conversion du peroxyde en acide de Caro (H_2SO_5) en fonction du rapport molaire [21].

Tel que mentionné précédemment, le niveau de conversion du peroxyde d'hydrogène peut être optimisé en augmentant le rapport molaire de l'un ou l'autre des acides par rapport au peroxyde [21]. La figure 2.10 illustre l'effet des différents rapports molaires de CH_3COOH sur la conversion du peroxyde (50%) [23].

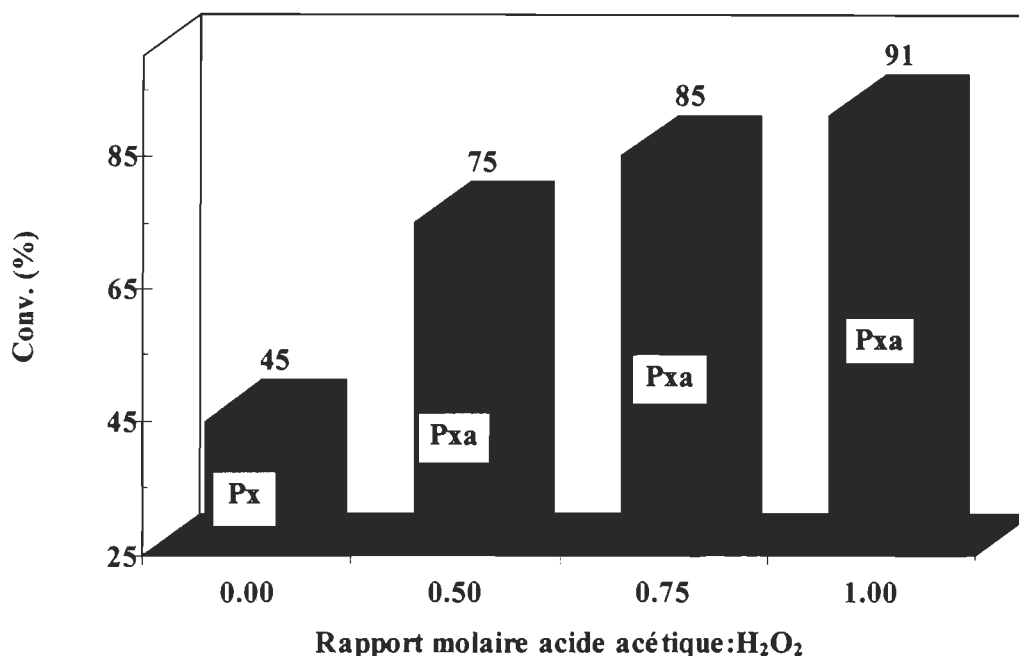


FIGURE 2.10 Conversion du peroxyde en Pxa en fonction du rapport molaire [23].

Le peroxyacide (Pxa) est un agent oxydant fort sans élément chloré et il est compatible avec d'autres produits de blanchiment. Son utilisation ne nécessiterait qu'une simple modernisation de l'équipement déjà en place et ce à un coût relativement faible [23].

L'acide peracétique, l'acide de Caro et les acides peroxygénés mixtes ont des propriétés de blanchiment et de délignification similaires. Dans une stratégie de blanchiment, leur utilisation dans les séquences de blanchiment est justifiable. Ils peuvent être utilisés pour la réduction des composés halogénés absorbables (AOX), l'élimination de l'hypochlorite ou le blanchiment sans éléments chlorés (TCF) des pâtes sulfites. Le dioxyde de chlore et l'acide peracétique peuvent être utilisés ensemble pour blanchir une pâte [26]. Le peroxymonosul-

fate (HSO_5^-) peut être utilisé pour remplacer le chlore et le dioxyde de chlore dans le blanchiment des pâtes chimiques [27].

Pour une utilisation industrielle, les principaux facteurs qui peuvent influencer le choix de l'acide peroxygéné sont son *prix* (le plus bas coût/lb d'oxygène actif (OA)), l'aspect *sécurité* avec les acides peroxygénés à l'équilibre (50 ou 70% H_2O_2) ou l'acide peracétique distillé et la diminution de toxicité des *effluents* (sulfure, demande biochimique en oxygène).

L'hydroxyde de sodium est inclus dans les *coûts* de comparaison des acides car les solutions d'acide peroxygéné contiennent des concentrations d'acide qui se doivent être neutralisées lors du blanchiment. Les coûts de fabrication et d'utilisation des acides peroxygénés varient selon le procédé utilisé. L'acide peracétique (Pa) a un coût supérieur aux acides de Caro (Px) et peroxygénés mixtes (Pxa) sauf s'il est distillé [25]. Les coûts des acides peroxygénés suivent l'ordre décroissant suivant :

Pa, Px, Pxa à l'équilibre (H_2O_2 50%) > Pa, Px, Pxa à l'équilibre (H_2O_2 70%) > Pa distillé

L'acide de Caro (H_2SO_4 (93%) + H_2O_2 (50%)) possède le *risque* de manipulation le plus faible car les produits chimiques qui entrent dans sa fabrication sont déjà utilisés. Le Pxa et le Pa accroissent les risques, car ils requièrent dans sa composition de l'acide acétique qui est un acide faible mais qui possède une odeur de vinaigre forte.

L'azéotrope formé par l'acide peracétique (56.5%) et l'eau (43.6%) boue à 34°C et 45 mm de Hg. Cette solution, à une température de 80°C, subit une auto-décomposition explosive. L'auto-décomposition peut se faire aussi à température plus basse si la solution est contaminée par des ions métalliques [25].

Les mélanges d'acide peracétique et d'acide acétique concentrés peuvent être détonants au choc. La sensibilité à la détonation dépend de la température et de la concentration. Une solution commerciale d'acide peracétique est considérée insensible au choc à température

ambiante, cette solution contient normalement moins de 40% d'acide peracétique [25]. Les risques d'utilisation apparaissent dans l'ordre croissant suivant:

Pa, Px, Pxa à l'équilibre (H_2O_2 50%) < Pa, Px, Pxa à l'équilibre (H_2O_2 70%) < Pa distillé.

Il est important de considérer la teneur en produits chimiques des *effluents* à la fin du stade de blanchiment pour chaque acide peroxygéné. Cela peut représenter des coûts de traitement ou des problèmes d'opération. Il y a trois types d'ions présents à la fin d'un stade de blanchiment avec les acides peroxygénés. L'ion sulfate (produit de la réaction de l'acide de Caro), l'ion acétate (produit de la réaction de l'acide peracétique) et l'ion sodium provenant de la soude utilisée pour ajuster le pH du stade de blanchiment sont les trois types de dérivés que l'on peut retrouver dans les effluents.

Si le filtrat du blanchiment est récupéré, il devient un facteur important dans le bilan de masse (soufre et sodium). Si le filtrat est mis à l'égout, le sulfate et le sodium dans l'effluent doivent être traités par l'usine, la demande biologique en oxygène découlant de l'acétate est de 0.7 lb DBO₅/lb d'acétate. La teneur de l'effluent est aussi proportionnelle à la charge d'acide peroxygéné [25].

L'acide peroxymonosulfurique (Px) et/ou ses sels contiennent plus ou moins d'excès d'acide. Les bases NaOH et MgO sont habituellement ajoutées à la pâte pour contrôler l'acidité au pH désiré. Sans affecter le procédé ou le produit désiré, plusieurs solutions alcalines peuvent être utilisées pour contrôler l'acidité. Le pH initial après l'addition de caustique et de l'acide peroxymonosulfurique et/ou ses sels est entre 7 et 11. Le pH final se situe généralement entre 3 et 5 suite à la libération de l'acide sulfurique durant le procédé de blanchiment.

L'acide sulfurique libéré provient de l'anion peroxymonosulfate, plus la charge d'acide peroxymonosulfurique est élevée, plus élevé sera la diminution du pH [28].

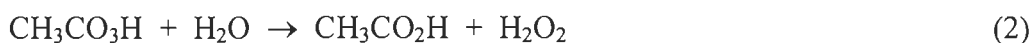
2.3.3 Cinétique de décomposition de l'acide peracétique

Yuan et coll. ont étudié [29-30] la stabilité de l'acide peracétique dans une solution aqueuse sans tampon suivant des conditions rencontrées dans les procédés industriels. Ils ont trouvé que la consommation de l'acide peracétique sans la présence de pâte était causée par les trois réactions suivantes:

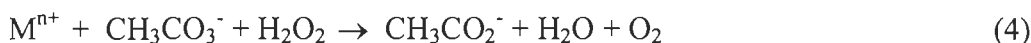
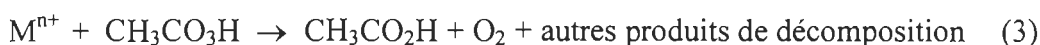
1. la décomposition spontanée:



2. l'hydrolyse



3. la décomposition catalysée des métaux de transition



Dans la réaction (1) spontanée, l'acide peracétique est décomposé pour former de l'acide acétique et de l'oxygène, ceci entraîne donc une perte du pouvoir d'oxydation. Cette réaction suit une cinétique de deuxième ordre avec une vitesse maximale à pH 8.2, qui est en fait le pK de l'acide peracétique. Dans la réaction (2), l'acide peracétique est hydrolysé pour former de l'acide acétique et du peroxyde d'hydrogène. Lorsque l'alcalinité de la solution augmente, l'hydrolyse devient plus importante, cette seconde réaction suit une cinétique de premier ordre. La décomposition spontanée et l'hydrolyse ne sont pas souhaitables car le peroxyde et l'oxygène formés ne sont pas des agents de blanchiment efficaces dans les conditions de blanchiment de l'acide peracétique. Il y a deux types de réaction catalysée par les métaux de transition:

- la réaction (3) implique l'acide peracétique seulement. Les métaux Mn(II), Co(II), Fe(II) et Cu(II) catalysent la décomposition de l'acide peracétique par un mécanisme de chaîne radicalaire.

- la réaction (4) implique l'acide peracétique et le peroxyde d'hydrogène.

La présence d'agent chélatant comme le DTMPA peut efficacement éliminer cette troisième et quatrième réaction de décomposition de l'acide peracétique. Dans l'intervalle de pH compris entre 5.5 à 8.2, l'hydrolyse est négligeable et la consommation de l'acide peracétique est principalement due à la décomposition spontanée. Lorsque le pH est supérieur à 8.2, la décomposition spontanée diminue pendant que l'hydrolyse et la décomposition catalysée par les ions métalliques augmentent. À un pH supérieur à 10.5, la décomposition spontanée est négligeable et l'hydrolyse domine en présence de DTMPA.

2.3.4 Concept

2.3.4.1 Réactions avec la lignine

Les principales réactions des acides peracétique et perbenzoïque avec les phénols et les éthers phénoliques sont présentés à la figure 2.11 [31]. Les réactions typiques sont des hydroxylations de cycles aromatiques et des oxydations en ortho et en paraquinones. Le cycle oxydé se fragmente en acide muconique et en structures esters. Ces réactions sont similaires aux réactions du dioxyde de chlore avec ce type d'aromatique.

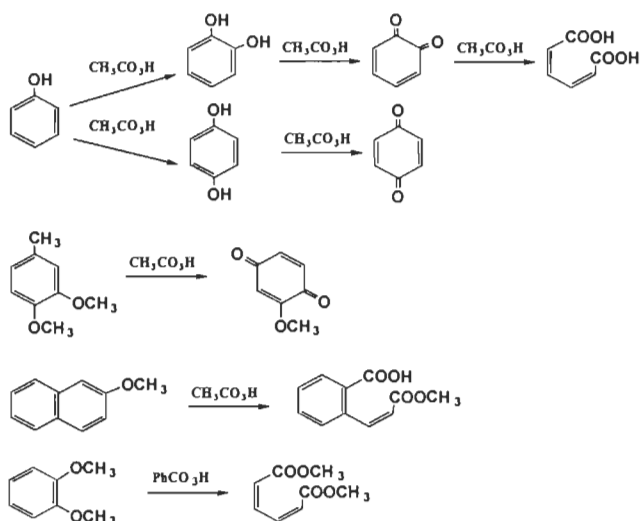


FIGURE 2.11 Oxydation de l'acide peracétique avec des composés modèles [31].

Les réactions précédentes sont reliées au mécanisme de délignification où la lignine est dégradée en acides carboxyliques solubles [32]. Strumila et Rapson [33] ont étudié les produits de réaction d'oxydation des composés modèles du phénol (acétovanillone, alcool alpha-méthyl vanillyle, alcools vanillyle et vanilline) par l'acide peracétique en milieu neutre. L'acétovanillone est transformé en aryle ester (figure 2.12) soit le 2-méthoxy-4-acétophénol, par le mécanisme de transformation de Baeyer-Villiger (cétones en esters) [34]. L'ester est ensuite hydrolysé en méthoxyhydroquinone qui est rapidement fragmenté par l'acide peracétique [35].

La présence de deux groupements hydroxyles sur le cycle aromatique du méthoxyhydroquinone, le rend plus sensible aux réactions d'hydroxylation électrophilique avec l'acide peracétique non dissocié. Le méthoxyhydroquinone peut réagir de deux façons. L'une d'elles implique des hydroxylations électrophiles du cycle pour former un espèce para-dicarbonyl polyhydroxylés lequel se tautomérise en deux structures distinctes ortho-quinoidales (1a). Le cycle est fragmenté entre les groupements carbonyles par hydrolyse. Les acides oxalique, hydroxysuccinique, malinique et hydroxymalonique sont les produits de dégradation formés.

Le méthoxyhydroquinone peut être aussi déméthylé (2) pour former un intermédiaire ortho-quinoidale. On observe, une oxydation de Baeyer-Villiger, suivit par la fragmentation de cycle et décarboxylation spontanée (2A). Les produits décarboxylés sont oxydés par l'excès d'acide peracétique en ester monométhyl de l'acide maléique qui est hydrolysé en acide dibasique mère. La présence d'un excès d'acide malonique (2B) s'explique par l'attaque nucléophile de l'anion peracétate du méthoxyhydroquinone déméthylé. L'entité polycarbonyle symétrique est fragmenté en deux molécules d'acide malonique. L'excès d'acide malonique suppose que les réactions 1A et 2B sont favorisées par rapport aux autres alternatives décrites. Les produits d'oxydation de l'alcool alpha-méthylvanillyle sont identiques à l'acétovanillone. L'alcool benzylique (alpha-méthylvanillyle) est transformé en cétone (acétovanillone) par les radicaux libres hydroperoxy formés par le peroxyde

d'hydrogène. Le seul produit d'oxydation de l'alcool vanillyle et de la vanilline est l'acide vanillique (figure 2.13).

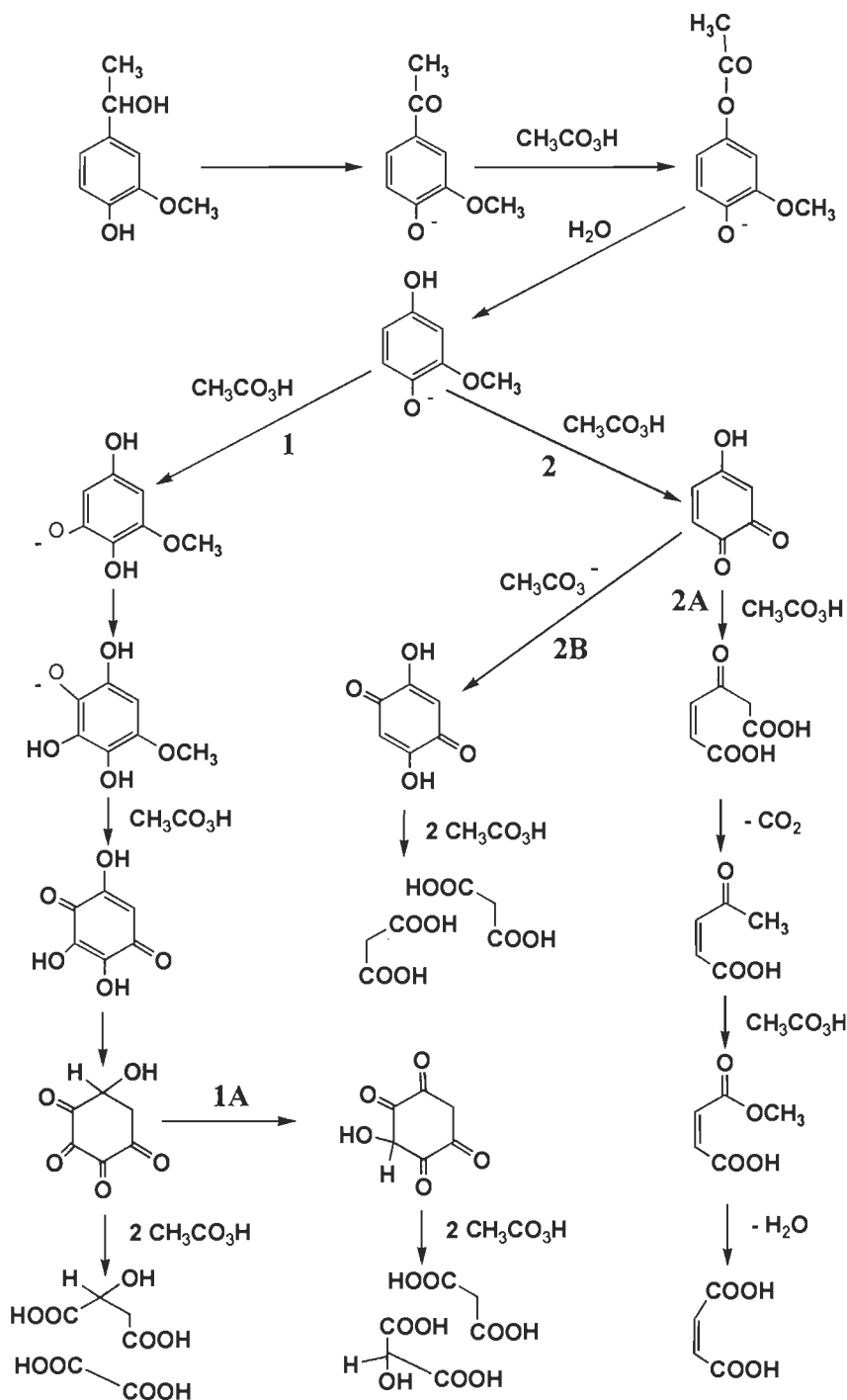


FIGURE 2.12 Oxydation de l'acétovanillone et de l'alcool alpha-méthyl vanillyle par l'acide peracétique à pH 7 [33].

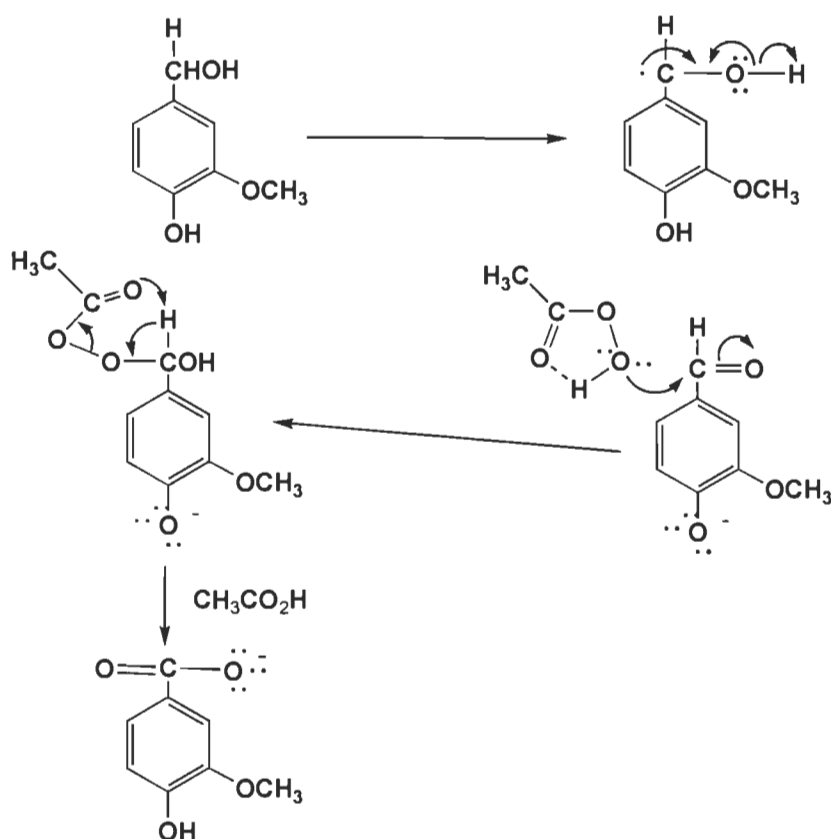


FIGURE 2.13 Oxydation de l'alcool vanillyle et de la vanilline par l'acide peracétique [33].

Nimz et Schwind [32] ont étudié l'oxydation de la lignine et des composés modèles de la lignine avec l'acide peracétique, leurs résultats ont montré qu'à pH 8 seulement les dérivés guaiacyl phénoliques réagissent lentement. À pH 3 les guaiacols étherifiés sont déméthoxylés, hydroxylés et oxydés en quinones et acides carboxyliques. Les 4-alkylguaiacol phénoliques sont aussi déméthoxylés et hydroxylés à pH 3. À pH 8 la formation de radical, la dimérisation et l'hydroxylation dans la position para des groupements phénoliques sont les réactions dominantes même si leurs vitesses sont très lentes. À pH 7, une partie de lignine est dégradée en produits solubles dans l'eau. La lignine non dégradée, lorsqu'elle est oxydée en milieu neutre montre une augmentation de blancheur avec une augmentation de la concentration en Pa. En milieu acide, la lignine non dégradée devient jaune suite à l'oxydation avec le Pa. Cette coloration, nous indique la formation de structures quinoniques dans la lignine en solution acide (figure 2.14).

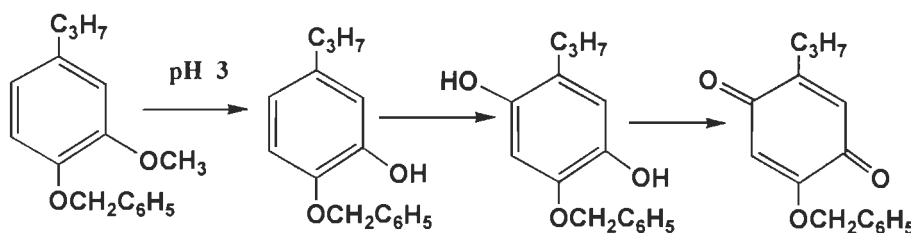


FIGURE 2.14 Oxydation de l'éther benzyle dihydroeugénol avec l'acide peracétique à pH 3 [32].

Li et ces coll. [3] ont montré que dans un blanchiment au peroxyde d'hydrogène, les structures quinoniques sont dégradées et les liaisons doubles insaturées alpha et bêta ne sont pas stables et continuent à se former. Une réaction connue de l'acide peracétique montre l'hydroxylation des doubles liaisons. Dans une séquence appropriée, le peroxyde d'hydrogène et l'acide peracétique réagissent chacun sur des structures chromophoriques spécifiques. L'utilisation de cette séquence permet d'obtenir de meilleur niveau de blancheur que le peroxyde ou le Pa appliqué individuellement.

Meier et Arnold [28], dans leur brevet, expliquent les réactions de l'acide peroxymonosulfurique avec la lignine (figure 2.15). Ils soutiennent que l'hydroxylation des cycles aromatiques n'est pas suffisante pour extraire la lignine de la pâte. En poursuivant avec un stade d'extraction à l'oxygène ou au peroxyde, le biradical de la molécule d'oxygène ou les radicaux provenant de la décomposition du peroxyde d'hydrogène sont trappés par les anions de la lignine hydroxylée qui s'oxydent en quinones.

Dans un stade d'extraction, les quinones sont facilement dégradées. L'addition de lignine hydroxylée engendre une consommation plus complète d'oxygène et/ou peroxyde minimisant les attaques sur la cellulose. Les fibres sont moins endommagées, nous obtenons une viscosité élevée, une plus grande dégradation de la lignine et un meilleur blanchiment. Le faible gain de blancheur après un stade à l'acide peroxymonosulfurique provient des doubles liaisons aliphatiques hydroxylées et de fragments de lignine.

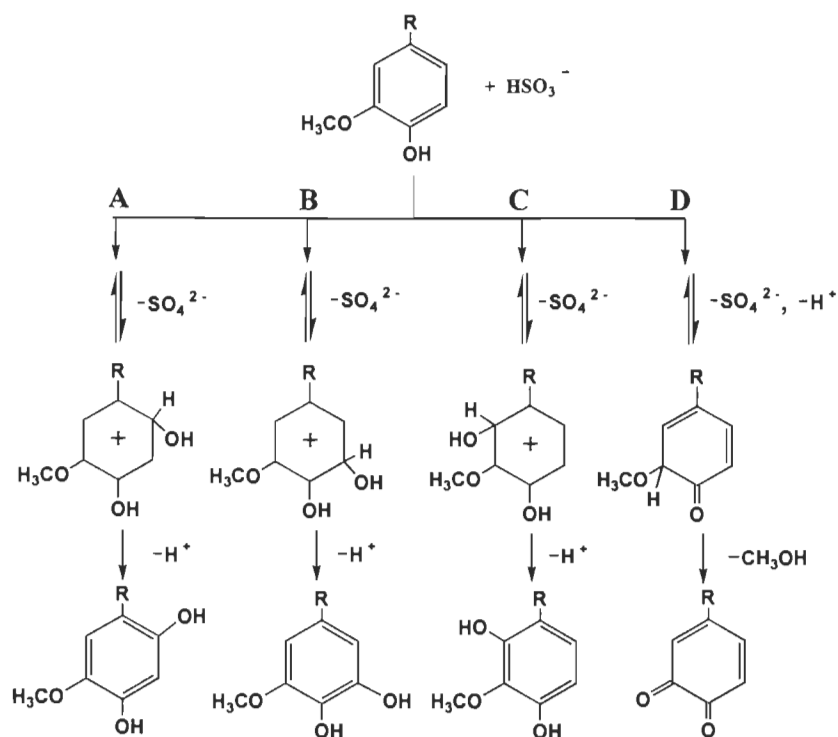


FIGURE 2.15 Réaction de l'acide peroxymonosulfurique avec la lignine [28].

2.3.4.2 Sélectivité

Les acides peracétique et Caro sont des agents de délignification efficaces pour les pâtes kraft dans des conditions appropriées. L'acide peracétique est un agent de délignification très sélectif car il n'y a pas de corrélation entre la dépolymérisation de la cellulose et la consommation d'acide peracétique [8-9]. Une concentration de 1% d'acide peracétique réduit généralement l'indice kappa d'approximativement 2 à 3 unités. Des essais sur plusieurs espèces de bois démontrent que le préblanchiment avec le Pa n'est pas dépendant du type de bois ou de la mise en pâte [8].

L'acide de Caro hydrolyse la cellulose à un pH inférieur à 2 réduisant ainsi les propriétés physiques et le rendement de la pâte [9, 27]. L'ajustement du pH de la solution avec du caustique diminue l'attaque des sucres/glucides sans réduire la facilité d'éliminer la lignine. Pour un maximum d'oxygène efficace disponible et des propriétés physiques optimales, le

pH initial doit se situer entre 4 et 6 et diminuer à 2.5 à la fin du stade de délignification. L'acide de Caro possède un avantage sur le peroxyde car il réagit plus facilement à des conditions douces. De plus, il réagit sélectivement pour l'oxydation de la lignine [28], il est possible d'utiliser des solutions de peroxymonosulfate (HSO_5^-) pour améliorer les propriétés physiques des pâtes à haut rendement et chimicomécanique ou même de produire de la pâte chimique. Les solutions de peroxymonosulfate peuvent aussi accroître les propriétés de résistance des vieux papiers kraft de résineux non blanchis [27].

L'ozone n'est pas un agent de blanchiment sélectif. La viscosité d'une pâte traitée à l'ozone est inférieure à une pâte traitée aux acides peroxygénés (exemple: 18.8 mPa.s comparativement à 21 mPa.s pour le Pxa (0.4% OA)). L'aspect réactif des acides peroxygénés sont similaires sinon supérieurs à ceux de l'ozone, leurs coûts d'immobilisation et d'exploitation sont fort attrayants, particulièrement en ce moment où les usines évaluent la viabilité de l'ozone dans les séquences de blanchiment sans chlore élémentaire et sans éléments chlorés. Les acides peroxygénés sont utilisés actuellement en laboratoire pour remplacer le chlore et l'ozone, les résultats obtenus montrent une diminution de kappa et une rétention des propriétés physiques. Une pâte kraft-oxygène de résineux dont l'indice kappa est de 20.4 a été traitée avec différents acides peroxygénés (acide peracétique (à l'équilibre ou distillé), Caro, diméthyldioxirane et Pxa) en remplacement du chlore ou du dioxyde de chlore dans un premier stage, le stage étant suivi par une extraction alcaline en présence d'oxygène et de peroxyde (Eop). La pâte a été délignifiée à différents degrés selon l'acide peroxygéné utilisé. Avec une concentration en Pxa de 0.4% OA et une extraction Eop, l'indice kappa a diminué de 20.4 à 8.9, soit une réduction de 56%. Une réduction de kappa identique est obtenue avec une séquence O_3 -Eop [36].

2.3.4.3 Détérioration de la cellulose

Les coûts d'utilisation de l'acide peracétique (Pa) à l'équilibre sont encore prohibitifs. Les produits non réagis (peroxyde et acide acétique) dans le Pa augmentent son coût d'utilisation et peuvent endommager la fibre sans vraiment contribuer à la délignification.

Les métaux de transition catalysent la décomposition du peroxyde résiduel en générant des radicaux hydroxyles non sélectifs qui attaquent la cellulose et affectent la résistance de la pâte, selon le mécanisme de HaberWeiss [8, 37] (figure 2.16). La dégradation de la cellulose apparaît pour l'acide peracétique à température supérieure à 70°C mais n'existent pas lorsque des doses équivalentes d'acide peracétique distillé sont appliquées. L'acide peracétique distillé offre une alternative intéressante pour les procédés sans chlore élémentaire (ECF) et est plus économique que l'acide à l'équilibre (figure 2.17).

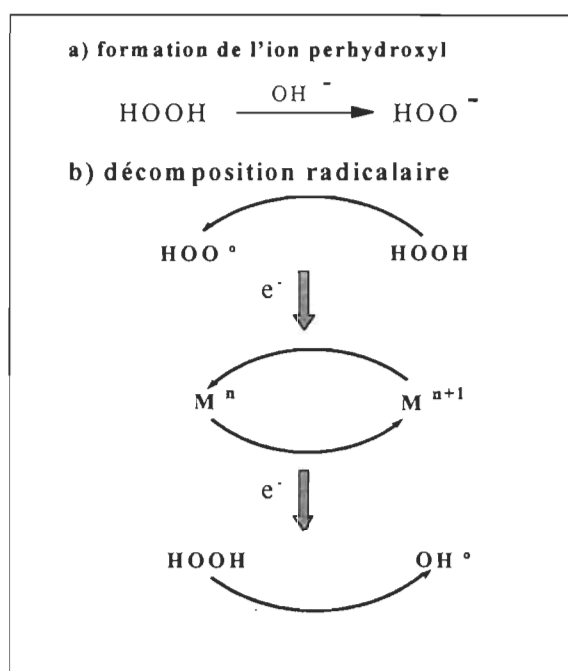


FIGURE 2.16 Réaction du peroxyde d'hydrogène [38].

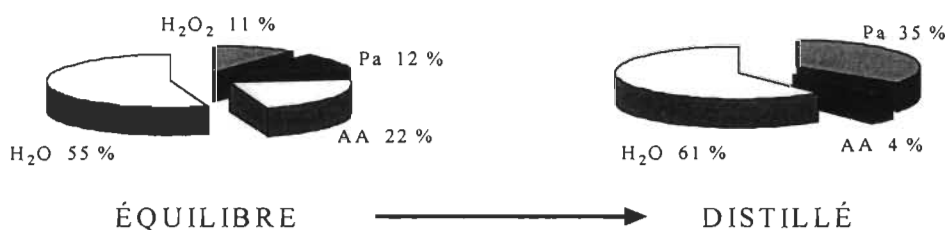


FIGURE 2.17 Concentrations des produits chimiques contenus dans le Pa à l'équilibre versus le Pa distillé [8].

Les éléments qu'il faut contrôler pour prévenir la dégradation de la cellulose durant un pré-blanchiment avec l'acide peracétique sont la température, la concentration des métaux de transition et le peroxyde résiduel dans la solution. Il est possible d'utiliser l'acide peracétique à l'équilibre à une température de 90°C pour délignifier sélectivement en utilisant un stabilisateur de phosphonate organique tel que le DTMPA (Dequest 2066). Ce produit permet de complexer le manganèse dans les conditions utilisées durant un stade à l'acide peracétique. Par contre un prétraitement au DTPA est efficace pour extraire les métaux de transition de la pâte.

Le prétraitement (DTPA) et la stabilisation (DTMPA) peuvent être appliqués seul ou en combinaison; la stabilisation avec le DTMPA est meilleure que le prétraitement.

Le silicate, les agents chélatants comme le Na_5DTPA , Na_4EDTA , DTPMPA , etc. utilisés pour stabiliser le peroxyde plus l'urée et le sel de magnésium utilisé pour protéger la cellulose sont nécessaires dans un traitement à l'acide peroxymonosulfurique [28].

Reichert et coll. [26] ont montré que l'acide pyrophosphorique et les pyrophosphates sont les plus efficaces pour stabiliser les solutions aqueuses d'acides peroxygénés. À cause de son bas prix et de son grand effet stabilisateur, l'utilisation du pyrophosphate tétrasodique seul ou en mélange avec des acides tel que l'acide benzènegosphonique, l'acide citrique, l'acide tartarique, le stannate de sodium ou l'acétanilide est préférable. Le pyrophosphate tétrasodique est un sel de sodium de l'acide pyrophosphorique.

2.3.4.4 L'utilisation de l'acide peracétique pour les pâtes chimiques

Les travaux publiés jusqu'à ce jour montrent surtout l'utilisation des acides peroxygénés sur les pâtes chimiques et très peu sur les pâtes mécaniques. L'acide peracétique peut être utilisé pour atteindre une délignification supérieure à 60%. Cette technologie peut être utilisée à basse et moyenne température où la délignification et la sélectivité sont maximum [37].

Devenyns et coll. [8] ont montré que les conditions de réaction idéales pour le stade de l'acide peracétique à l'équilibre sont :

concentration d'acide peracétique: 1-10%

température de réaction: 50°C

temps de réaction: 4 heures

consistance: 10%.

Pour une pâte kraft de résineux, une concentration de 8% d'acide peracétique est nécessaire pour diminuer l'indice Kappa de 26 à 5. L'acide peracétique est aussi recommandé pour le blanchiment final des pâtes chimiques à une haute blancheur avec une diminution de viscosité et de propriétés physiques minimum. Les conditions de blanchiment recommandées sont une haute consistance et une température entre 40 et 60°C à pH 7.5-8.5 [39].

Dans les travaux de Liebergott [22] sur les acides peroxygénés ont montré que l'utilisation de ces derniers pour la délignification et le blanchiment des pâtes chimiques étaient viables. L'acide peroxymonosulfurique produit un effet de synergie de délignification dans le blanchiment de pâtes chimiques qui devient apparent après que la pâte traitée soit soumise à une délignification à l'oxygène, à une extraction oxydante ou à un blanchiment au peroxyde. La délignification se produit à pH 2.5-3.5.

L'utilisation du peroxyde acide, des acides peracétique, peroxymonosulfurique et mixtes avec de l'oxygène pressurisé sur une pâte kraft-oxygène en milieu acide suivit par une augmentation du pH de la pâte au-dessus de 11.5, produit une délignification entre 61 et 67%. Il n'y a pas de lavage entre un stade à l'acide peroxygéné et un stade Eop.

À ce dernier stade, il n'y a pas d'addition de peroxyde mais uniquement l'utilisation d'oxygène actif résiduel du premier stage. Une pâte après un traitement à l'acide peroxygéné contient de 22 à 30% d'oxygène actif (OA) résiduel [36].

Les pâtes chimiques suffisamment purifiées par la chloration, extraction alcaline et les pâtes kraft peuvent être blanchies à des niveaux de blancheur de 85-90 ISO en utilisant 1% d'acide peracétique (équivalent à 0.45% H_2O_2). Les meilleures conditions de blanchiment sont une liqueur de blanchiment près de la neutralité, une température modérée (50°C) et un temps de rétention d'environ 3 heures [22].

Une pâte kraft de résineux délignifiée à l'oxygène avec un indice kappa de 20.4 a été à nouveau délignifiée suivant les séquences QPxa (Eop) Q à un indice kappa de 8.9 pour atteindre une blancheur de 53.4%. Cette pâte a été par la suite blanchie avec différentes séquences; deux stades de peroxyde avec un lavage interstade permet d'atteindre une blancheur de 80.5%; une séquence PPxaP avec un lavage après le Pxa montre un niveau de blancheur de 84.6%. Lorsqu'il n'y a pas de lavage après le stade Pxa, et que le stade P est tout de suite ajouté à la pâte dans la séquence précédente, la blancheur ISO obtenue est de 88.4%. Les conditions de blanchiment du Pxa dans la séquence PPxaP ou P[PxaP] sont :

11% de consistance, 60°C, 60 minutes, Pxa (0.23% OA), 3% NaOH,
0.25% $MgSO_4$, pH final 6-7.

Ces résultats nous démontrent que le second stade de peroxyde est activé et qu'un effet de synergie se produit après un stade au Pxa avec les produits chimiques résiduels dans la pâte et dans l'effluent [22].

Le stade final de blanchiment sur deux pâtes kraft de résineux semi-blanchie ($D_{100}EopD$) et entièrement blanchie ($D_{100}EopD_ND$) a été effectué avec le peroxyde et différents acides peroxygénés (DMD, Pa, Pxa). L'acide peroxygénés (Pxa) et l'acide peracétique (Pa) ont permis d'atteindre les meilleurs niveaux de blancheur. La blancheur obtenue avec le diméthylldioxirane (DMD) est inférieure à celles des acides peroxygénés et du peroxyde. Après une réversion de deux heures à 105°C, une pâte blanchie avec la séquence OZEZP subit une diminution de blancheur de 85.9% à 76.9% comparativement à une pâte avec la séquence OZEZPa dont le niveau de blancheur passe de 89.1% à 87.3%. L'utilisation du

Pa ou du Pxa est efficace pour remplacer le stade d'hypochlorite ou pour augmenter la blancheur de la pâte avec la séquence D₁₀₀EopD de 81.5 à 88.9%. L'utilisation de Pa et de Pxa dans un stade final de blanchiment d'une séquence TCF comme OZEZ augmente la blancheur de 81.3 à 92% [40].

Les séquences de blanchiment OQPPaP* et OQPCaP* ont été utilisées par F. Desprez et coll. [38] sur une pâte kraft de résineux. Le symbole Ca utilisé dans l'une des séquences correspond à l'acide de Caro. L'indice kappa de 26.7 après la cuisson diminue à 13.5 après le stade O et à 8-9 après le peroxyde. L'acide peracétique (3%) et l'acide de Caro (4.5%) délignifient la pâte jusqu'à 2.5-3.5 d'indice kappa. À ce bas niveau de lignine, il est possible de blanchir la pâte à 90 % ISO. Les conditions de blanchiment du stage P* sont menées à haute consistance et à température 80-90°C durant 4 heures et 2% de peroxyde. Les stabilisateurs utilisés pour ce stage P* sont le silicate de sodium et le sulfate de magnésium. Pour obtenir 90 % ISO, il faut que la pâte soit suffisamment délignifiée (un indice kappa inférieur à 5 pour de la pâte kraft de résineux) et le contenu en manganèse inférieur à 3 ppm.

Les séquences QEopPP et QEopPxaP ont été appliquées par Geng et coll. [23] sur une pâte de pin à bas kappa (3.3). Le stade Pxa est le meilleur oxydant de la lignine résiduelle comparativement au peroxyde car le kappa obtenu est 0.9 au lieu de 2.3. La séquence QEop-PxaP montre un niveau de blancheur de 86.4 avec 2% H₂O₂ (charge totale) et avec la séquence QEopPP, on obtient une blancheur de 77.1 avec 4% H₂O₂ (charge totale).

En 1992, un brevet [28] fut émis concernant un procédé de blanchiment et de délignification qui consiste à faire réagir de l'acide peroxymonosulfurique avec de la pâte lignocellulosique pour une période supérieure à 2 heures, à pH initial entre 7 et 11 jusqu'à un pH final entre 3 et 5. Le traitement à l'acide peroxymonosulfurique (et/ou ses sels) est efficace pour des températures de 5 à 100°C (des températures entre 15 et 70°C sont préférables). Cette pâte est soumise par la suite à un stade de délignification et de blanchiment à

l'oxygène ou peroxyde ou oxygène et peroxyde jusqu'à ce que le degré de délignification ou de blancheur ou délignification et blancheur sans dégradation significative de la cellulose soit obtenu de même qu'une amélioration des propriétés physiques de la pâte.

Les auteurs R.T. Hill et coll. [37], ont montré que la délignification avec 5% d'acide peracétique est plus facile sur une pâte kraft d'un mélange de feuillus du sud (62.3% de diminution de l'indice kappa) qu'une pâte kraft de pin du sud (41.2% de diminution de l'indice kappa). Les indices kappa initiaux sont de 27.9 pour le résineux et 16.7 pour les feuillus. Dans une étude en 1985 de Rapson et Anderson [41], des pâtes kraft d'épinette-pin gris et de pruche de l'ouest ont été blanchies à 90 Elrepho en cinq stades PaEPaEPa mais cette séquence entraîne une diminution de la viscosité. La quantité d'acide peracétique utilisée pour obtenir ce niveau de blancheur est très grande (20% dans Pa₁ (pH final 2.8-3.5), 3% dans Pa₃ (pH 6-8), 1.4% dans Pa₅ (pH 6-8)).

2.3.4.5 L'utilisation de l'acide peracétique pour les pâtes mécaniques

Dans une des plus récentes publications sur l'utilisation de l'acide peracétique, Li et coll. [3] ont blanchi une pâte de meule d'épinette de 63.7% ISO à 85.5% ISO avec une séquence (PaP)P. La première étape est constituée d'une charge de 1% de Pa avec l'ajout dans la liqueur de blanchiment du silicate pour atteindre un pH initial de 6.5. Après un temps de rétention de deux heures, ils ajoutent à cette pâte du MgSO₄ (1%), du NaOH pour atteindre un pH initial de 11.2 et une charge de 1% en H₂O₂. Le dernier stade est également un ajout de MgSO₄ (1%), de NaOH (0.8%) et de H₂O₂ (3%).

Yuan et coll.[30] expliquent les résultats de cette séquence par le fait que le Pa résiduel se transforme en peroxyde d'hydrogène suite à son hydrolyse par l'ajout de soude caustique afin d'atteindre le pH de 11 tel que requis pour une étape peroxyde conventionnelle. Plus la température de ce deuxième stade est élevée, plus l'hydrolyse de l'acide peracétique en peroxyde s'effectue rapidement.

Le brevet de Liebergott et Heitner émis en 1989 [12] consiste à blanchir des pâtes à haut rendement (mécanique, chimico-mécanique, chimico-thermomécanique, de meule et sulfite haut rendement) avec une séquence : *composé peroxygéné, réducteur, composé peroxygéné*. Les composés peroxygénés employés dans le premier et le troisième stade incluent les peroxydes inorganiques conventionnels, (peroxyde d'hydrogène et peroxyde de sodium) et les peroxydes organiques (peroxyde de benzoyle, peroxyde di (tert-butyl) et acide peracétique). Dans l'étape médiane, les agents réducteurs inorganiques proposés sont : l'hydrosulfite de zinc ou de sodium, le bisulfite de magnésium, le borohydrure de sodium ("BOROL"), le dioxyde de thiourée, le borohydrure d'ammonium et l'hydrazine. Les réducteurs organiques suggérés sont les boranamines et les phosphines borane. L'hydroxyde de sodium, le silicate de sodium et le sulfate de magnésium sont ajoutés pour stabiliser les composés peroxygénés sous la forme d'ions perhydroxyles et pour maintenir une réaction de blanchiment stable.

Dans une séquence conventionnelle au peroxyde, un résiduel de 15 à 20% est maintenu pour prévenir le noircissement de la pâte. L'utilisation de ce type de séquence (PRP) permet de réduire le temps de réaction et le niveau de peroxyde résiduel de 1 à 10%. La température de réaction requise se situe entre 75 à 90°C avec un temps de rétention entre 10 à 20 minutes. Avec ce procédé (haute température et court temps de rétention), un niveau de blancheur de 84.2% ISO peut être atteint comparativement à 79.4% pour une séquence conventionnelle. Un prétraitement avec un réducteur peut être aussi effectué avant le premier stade de blanchiment avec les composés peroxygénés.

Un procédé de blanchiment d'une pâte mécanique en utilisant des composés peroxygénés et de l'ozone a déjà été mis de l'avant [42]. Lorsque l'ozone est appliqué sur la pâte à une consistance de 30 à 40%, elle subit un jaunissement. Pour réduire ce jaunissement, une faible addition de composé peroxygéné (0.025-1%) est ajoutée avant le traitement de cette pâte avec de l'ozone (1%) à une température de 20 à 80°C pour une période de 1 à 60 minutes à pH de 3.5-11.5. Les composés peroxygénés utilisés peuvent être les mêmes que

ceux utilisés dans le procédé PRP mis de l'avant par PAPRICAN. L'amélioration des propriétés physiques de la pâte mécanique sont fonction du temps de contact et du pH pour une charge constante d'ozone (1%). On constate un effet de synergie au niveau de la blancheur, lorsqu'on compare une pâte blanchie avec un composé peroxygéné, à l'ozone et la combinaison composé peroxygéné/ozone.

Dans les années soixantes, des travaux ont montré que l'acide peracétique est un agent de blanchiment efficace à basse température et à pH neutre pour une pâte de meule [10]. La blancheur d'une pâte de meule de pruche de l'ouest peut passer de 48 à 57 en utilisant les conditions suivantes :

Acide peracétique : 1%

Temps de réaction : 2 heures

Température : 40°C

pH initial : 7.5

Consistance : 10%.

La pâte est lavée avec une solution de SO₂ avant et après le traitement à l'acide peracétique. Ce blanchiment suivi d'un blanchiment à l'hydrosulfite augmente la blancheur de 6 points. Une blancheur de 80 a été obtenue avec 7% d'acide peracétique, en appliquant une charge de 30%, sur une pâte (cottonwood) de meule le niveau de blancheur de 88% ISO a été atteint.

Dans le blanchiment des pâtes mécaniques, Rapson et coll. [43] ont développé un procédé pour blanchir du papier sur une machine à papier en opération avec plus ou moins de succès. Ils ont utilisé du papier journal contenant de la pâte sulfite de meule et de petites quantités d'agent de blanchiment réagissant sur une courte période de temps (tableau 2.3). Stevens et Marton [11] ont amélioré les propriétés physiques d'une pâte mécanique de meule (épinette de Norvège) en délignifiant et modifiant partiellement cette pâte avec du Pa (10, 20 et 40%). Ces améliorations ont été effectuées à faible pH (3.5-4.0) mais entraîne

une baisse du niveau de blancheur de la pâte traitée. Suite au traitement, le pH de la pâte a été ajusté à 7.5 avec du NaOH pour que le Pa résiduel agisse comme agent de blanchiment. Cette procédure permet de regagner les degrés de blancheur perdue et d'augmenter les propriétés physiques.

TABLEAU 2. 3 Conditions expérimentales.

| Agent de blanchiment | Temps de réaction (sec.) | Température (°C) | Gain |
|---|-------------------------------------|-----------------------------|----------------|
| 1% Pa | 15 - 20 | 100 | 10 à 11 points |
| 1% H ₂ O ₂ | 60 - 120 | 100 | --- |
| 1% ZnS ₂ O ₄ | 5 - 30 | 100 | 8 à 11 points |
| 1% Pa et 1% ZnS ₂ O ₄ | --- | --- | 12 à 15 points |

Bailey et Dence [44] rapportent qu'à un pH de 3, la viscosité, l'indice Kappa et les propriétés physiques d'une pâte kraft ou sulfite, diminuent avec une augmentation de température. Dans l'intervalle de pH 7 à 9, les pâtes traitées au Pa subissent une dégradation minimale, par conséquent de meilleures propriétés physiques qu'à acide. La consommation du Pa augmente, lorsque le pH augmente, le contenu en lignine d'une pâte à haut rendement varie très légèrement avec le changement de pH.

2.3.4.6 Autres utilisations des acides peroxygénés

Un brevet émis en 1984 [45] montre que du matériel lignocellulosique peut être traité avec l'acide peroxymonosulfurique ou un sel avant une mise en pâte alcaline. Les auteurs ont utilisé le monopersulfate de potassium (KHSO₅) provenant du mélange 2KHSO₅•KHSO₄•K₂SO₄ vendu sous le nom d'OXONE pour le traitement des copeaux de résineux et pour le blanchiment d'une pâte kraft de feuillus. Les copeaux traités sont par la suite plus facilement mis en pâte dans un procédé alcalin.

La pâte ainsi produite possède un indice kappa, une viscosité et un rendement légèrement inférieur à une pâte dont les copeaux n'ont pas été prétraités par le monopersulfate (KHSO_5). Le prétraitement avec le monopersulfate sur les copeaux avant la mise en pâte peut se faire selon les conditions suivantes: 0.35 à 35% de monopersulfate, un temps de rétention de 1 à 72 heures aux températures de 20 à 70°C. Le monopersulfate peut également servir d'agent de blanchiment selon les conditions suivantes: une concentration de 0.5 à 5% (1 à 3% est préférable), un temps de rétention de 0.5 à 3 heures à une température de 20 à 80°C (40 à 80°C est préférable). Les pH employés pour le prétraitement et le blanchiment varient entre 2 et 12 (pH entre 3 et 12 est préférable). Avec ce procédé, les matériaux non cellulodiques peuvent donc être plus facilement séparés de la cellulose, ce qui permet d'espérer une utilité dans la production et le blanchiment de pâte.

En 1966, Stevens et Marton [11] ont montré qu'un prétraitement à l'acide peracétique (Pa) sur les copeaux réduit l'énergie de raffinage et permet d'obtenir des propriétés physiques plus élevées sur la pâte.

Les matériaux lignocellulosiques comme le bois [46] peuvent être mis en pâte avec de l'acide peracétique pour produire une pâte qui possède un bon niveau de blancheur. Le matériel lignocellulosique et l'acide peracétique sont mélangés puis introduit dans un réacteur pour une période de temps désirée. Les copeaux sont immergés dans une solution d'acide peracétique, de peroxyde et d'acide sulfurique (26% Pa, 66% H_2O + CH_3COOH , 5.4% H_2O_2 , 2.5% H_2SO_4 , 8.1% OA total). La réaction s'effectue à 100°C durant deux heures. Le rendement obtenu est de 44%, la viscosité de 20, le nombre permanganate de 1.7 et le contenu en alpha cellulose de 56%. Des traitements semblables peuvent être effectués également sur des pâtes.

La solubilité de la lignine augmente avec une hydrolyse alcaline (cuisson kraft), une sulfonation (cuisson au sulfite), une oxydation (blanchiment) et un solvant organique (mise en pâte organosolv) [47]. Le procédé MILOX illustré à la figure 2.18 solubilise la lignine avec

un solvant organique (acide performique). Il ne contient pas de sulfure ni chlore, peut être utilisé à pression atmosphérique, donne une pâte avec un bas kappa qui peut être blanchie avec du peroxyde d'hydrogène alcalin. Le coût des produits chimiques est élevé et ils sont corrosifs. La pâte a un rendement bas et des propriétés inférieures à la pâte kraft. Suite à ces travaux, Gellerstedt [47] a conclu que les acides peroxygénés ont une sélectivité non acceptable, une augmentation de blancheur limitée, le pH de blanchiment doit être contrôlé. La récupération des acides formique et acétique ne doit pas être ignorée.

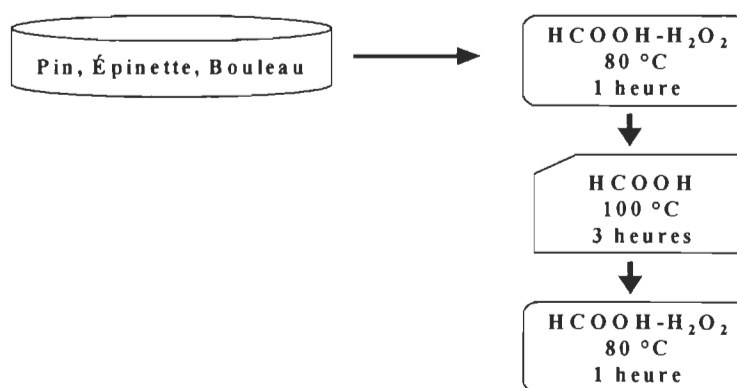


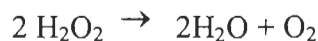
FIGURE 2.18 Procédé de mise en pâte Milox.

2.4 PROCÉDÉS CONVENTIONNELS DE BLANCHIMENT

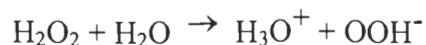
Lors du blanchiment d'une pâte mécanique, les groupements chromophores sont transformés sans entraîner la solubilisation de la lignine. Ces modifications sont réalisées avec des agents réducteurs (hydrosulfite de sodium, borohydrure de sodium) et/ou oxydants (peroxyde d'hydrogène).

2.4.1 Blanchiment au peroxyde d'hydrogène [14].

Le peroxyde d'hydrogène est un agent oxydant qui se définit par la formule chimique H_2O_2 . Il est un liquide incolore, relativement non toxique et donnant des produits de décomposition inoffensifs: l'eau et l'oxygène:



Le peroxyde est un acide faible, dissocié lorsqu'il est en solution aqueuse:



où l'ion perhydroxyle (OOH^-) est l'agent oxydant responsable du blanchiment. Dans des conditions alcalines cet ion est présent et stable. Cependant, une forte alcalinité entraîne sa décomposition :



L'oxygène formé peut réagir avec la lignine pour produire de nouveaux chromophores. Cette décomposition est encore plus accrue lorsque des ions métalliques (fer, manganèse, cuivre) sont présents car ils agissent comme catalyseurs. Plusieurs hypothèses furent émises pour expliquer les réactions qui découlent du blanchiment au peroxyde. La figure 2.19 illustre le mécanisme d'oxydation de la lignine par le peroxyde d'hydrogène.

Suite à l'oxydation, les possibilités de conjugaison sont réduites, les noyaux phénoliques non éthérifiés et les monomères présentant des carbonyles sur la chaîne latérale ont été modifiés par le peroxyde. Ces modifications permettent le blanchiment de la pâte. Les principaux travaux sur le blanchiment au peroxyde ont permis d'optimiser la réaction en fonction des facteurs suivants :

1° Espèce de bois : Certains bois (pin, mélèze, etc) contiennent beaucoup de substances extractibles. Ces dernières consomment partiellement le peroxyde rendant la réaction de blanchiment moins efficace.

2° Prétraitement : Un prétraitement de la pâte éliminant les traces de métaux par chélation permet d'obtenir un gain de blancheur supplémentaire. Le sel pentasodique de l'acide diéthylène triamine pentaacétique (DTPA) est l'agent chélatant le plus utilisé industriellement.

3° Concentration du peroxyde : À de forte concentration en peroxyde (>10 %) la blancheur atteint une certaine limite. Mais son coût élevé limite son utilisation industrielle à des charges de 1 à 2 %.

4° Concentration de la pâte : Le gain de blancheur augmente avec la concentration de la pâte. La plus grande quantité de réactifs près des sites explique cette augmentation.

5° Alcalinité et pH : Un contrôle sévère du taux d'alcalinité doit être exercé pour maintenir une concentration adéquate des ions perhydroxydes sans engendrer leur décomposition. L'alcalinité initiale acceptée se situe entre un pH de 10,5 et 11,0 alors que le pH final est de 9,5.

6° Température et temps de rétention : L'augmentation de la température accélère le blanchiment de même que la vitesse de noircissement. De plus, la réversion de blancheur apparaît à des températures supérieures à 50 °C.

7° Neutralisation : Après le traitement au peroxyde, il faut neutraliser à un pH de 5,5 pour permettre la stabilisation de la blancheur.

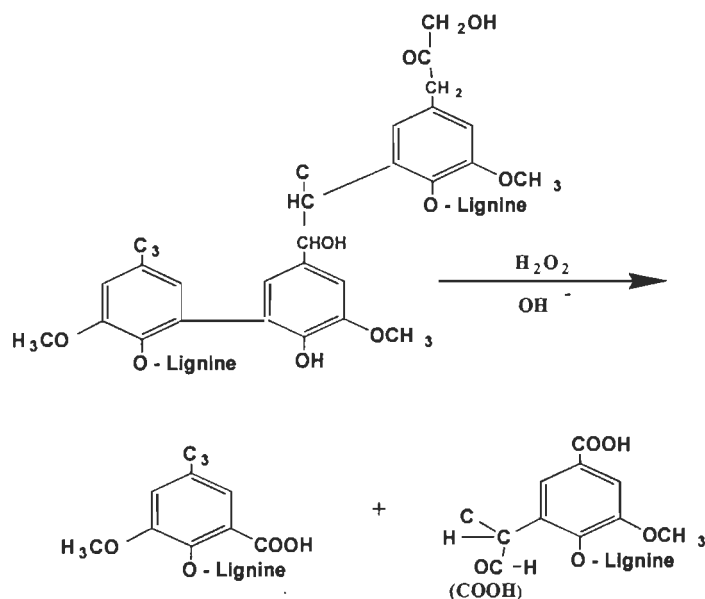
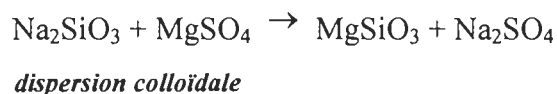


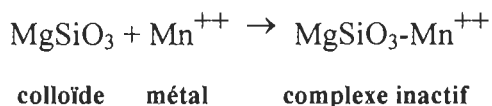
FIGURE 2.19 Oxydation sur la lignine par le peroxyde d'hydrogène [14].

2.4.2 Fonction des produits chimiques de la liqueur de blanchiment

En solution aqueuse, le peroxyde est instable. Dans des conditions alcalines adéquates, les ions perhydroxyles peuvent être présents en quantité suffisante et être stables. L'addition de silicate de sodium et de sulfate de magnésium permettent de tamponner la liqueur de blanchiment :



Le silicate de magnésium désactive les métaux libres en réagissant avec eux pour former un complexe inactif. La décomposition de peroxyde est alors inhibée.



L'excès de silicate de sodium (solution basique à 41 °Bé) n'ayant pas réagit, servira avec l'hydroxyde de sodium à maintenir le pH de la liqueur de blanchiment.

2.5 BLANCHEUR ISO ET COORDONNÉES DE COULEUR L*, a*,b*

Une surface de papier illuminée par une source lumineuse émet trois sortes de radiation: réfléchies (réflectance), absorbées (absorbance) et transmises (transmittance) (figure 2.20).

La réflectance est définie par le rapport de l'intensité de la lumière réfléchie sur l'intensité de la lumière incidente; l'absorbance est définie par le rapport de la lumière absorbée et de l'intensité de la lumière incidente et la transmittance est définie par le rapport de l'intensité de la lumière transmise et l'intensité de la lumière incidente. Ces définitions sont valides suivant un rayon lumineux de longueur d'onde fixe. Pour ce projet, la colorimétrie est la méthode utilisée pour la mesure de la variation de la réflectance de papier pour des lon-

gueurs d'onde du spectre visible. La blancheur ISO mesure la quantité de lumière réfléchie à une longueur d'onde de 457 nanomètres est obtenue (figure 2.20). La couleur des papiers est déterminée par la réflectance des filtres suivants: le filtre 9 est le filtre colorimétrique rouge à une longueur d'onde approximative de 700 nm, le filtre 10 est le filtre colorimétrique vert à une longueur d'onde approximative de 500 nm et le filtre 11 est le filtre colorimétrique bleu à une longueur d'onde approximative de 450 nm. À partir des mesures obtenues des trois derniers filtres les stimulus X,Y et Z peuvent être calculés par les équations suivantes:

$$X = (0,782 R_{F9} + 0,198 R_{F11})$$

$$Y = R_{F10}$$

$$Z = 1,181 R_{F11}$$

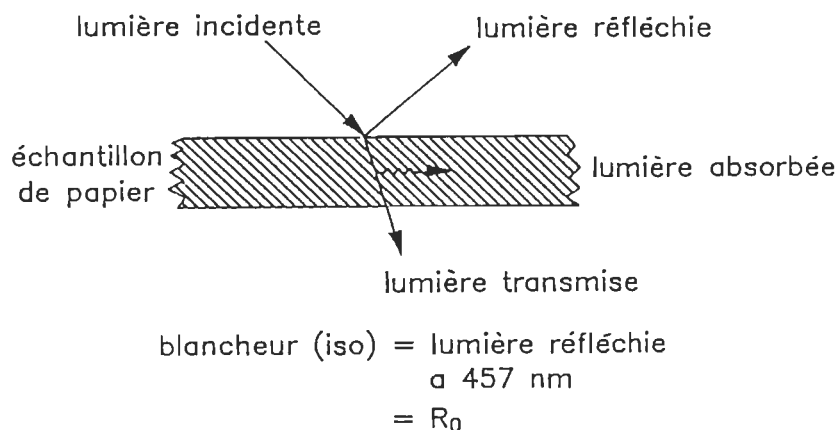


FIGURE 2.20 Mesure de blancheur.

Les stimulus calculés permettront d'évaluer les coordonnées de couleur CIE L^* , a^* , b^* :

LUMINOSITÉ

$$L^* = [(116) (Y/100)^{1/3}] - 16$$

TEINTE VERT-ROUGE

$$a^* = 500[(X/98.041)^{1/3} - (Y/100)^{1/3}]$$

TEINTE BLEU-JAUNE

$$b^* = 200[(Y/100)^{1/3} - (Z/118.103)^{1/3}]$$

Les coordonnées de couleur L^* , a^* , b^* représentent un système de quantification de la couleur (figure 2.21). L'axe vertical L^* représente la luminosité qui varie du noir au blanc. Les axes horizontaux a^* et b^* représentent respectivement le déplacement du vert au rouge et le déplacement du bleu au jaune.

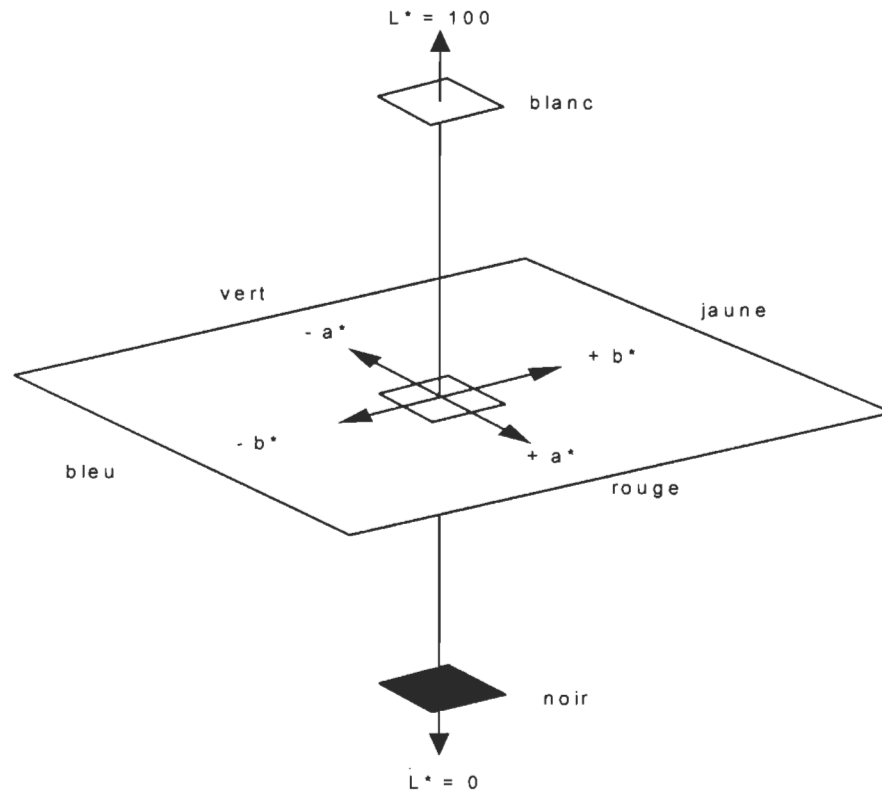


FIGURE 2.21 Coordonnées L^* , a^* , b^* (CIE Lab).

2.6 ABSORPTION U.V. SUR FEUILLE MINCE

La sélectivité de l'acide peracétique sur la lignine a été examinée en mesurant les coefficients d'absorption de la lumière U.V.-Visible (k_{abs}) de feuilles minces d'environ 10 g m^{-2} avec un appareil à réflectance diffuse (une sphère intégrante). Selon la méthode décrite par Pedneault et coll. [48], le spectre montre le coefficient d'absorption de la lumière, Δk ($\text{m}^2 \text{ kg}^{-1}$) en fonction de la longueur d'onde (nm) (figure 2.22). Le Δk est obtenu en soustrayant le k_{abs} de la feuille blanchie de celui obtenu de la feuille de contrôle écrue. La

valeur du coefficient d'absorption est reliée à la concentration de chromophores cette méthode permet d'évaluer l'étendue de la réaction de l'acide peracétique avec les groupements fonctionnels. La région de 360 nm est généralement attribuée aux structures coniféraldéhydes de la lignine, celle de 420 nm aux *ortho*-quinones et celle de 325 nm aux cétones aromatiques.

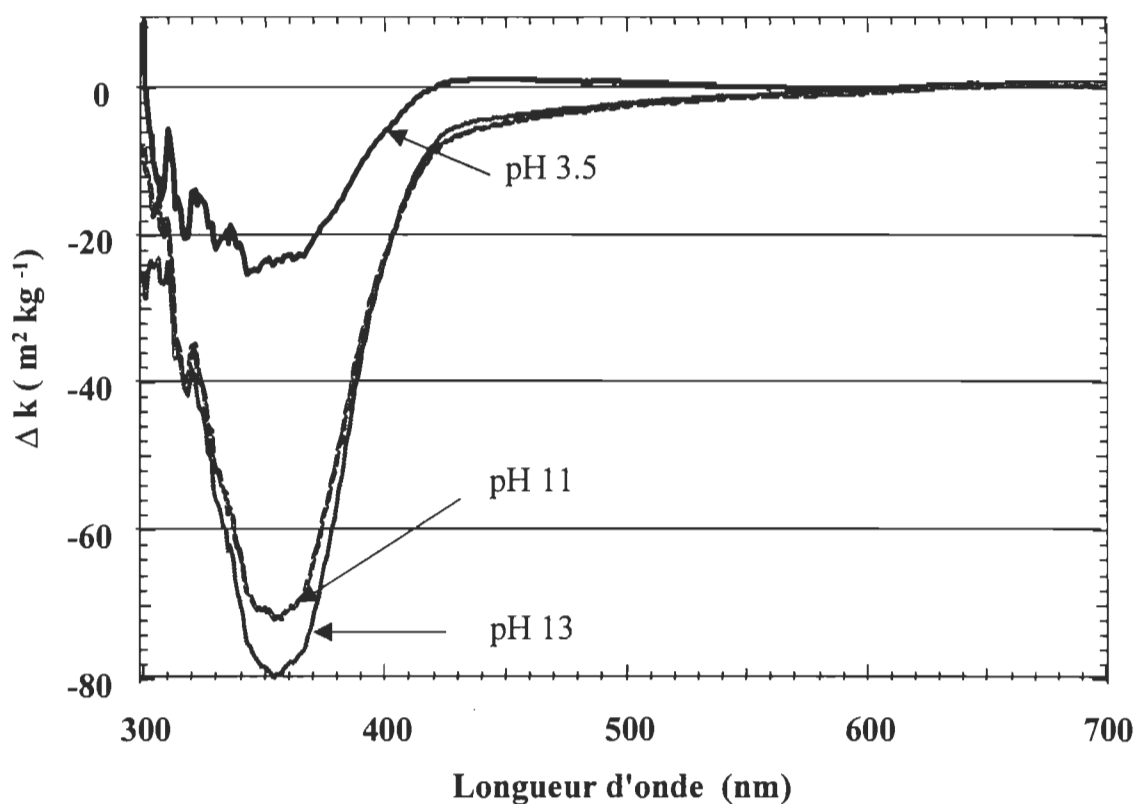


FIGURE 2.22 Spectre du coefficient d'absorption de la lumière.

CHAPITRE III

EXPÉRIMENTATION

3.1 PRÉTRAITEMENT DE LA PÂTE

La pâte thermomécanique utilisée, est une pâte de sapin (9%)-épinette (91%) à la sortie de la presse à doubles toiles chez Kruger de Trois-Rivières.

Pour tous les essais avec l'acide peracétique, la pâte thermomécanique utilisée a été pré-traitée avec l'agent séquestrant DTPA. Avant le prétraitement, la pâte échantillonnée à une consistance d'environ 29% a été essorée à la centrifugeuse Bock pour atteindre une consistance de 35%, par la suite, la pâte a été traitée avec une concentration de 0,4 % en DTPA pendant une période de 15 minutes à une température de 60 °C et une consistance de 3% [1]. Suite au prétraitement, la suspension fibreuse est filtrée, peluchée et épaissie à une consistance de 35%.

3.2 CONDITIONS DES TRAITEMENTS À L'ACIDE PERACÉTIQUE

Cette étude comporte beaucoup d'essais qui diffèrent dans la méthode appliquée. Dans chaque section un schéma est utilisé pour montrer les conditions particulières de réaction.

3.2.1 Dosage de l'acide peracétique (Pa)

La solution d'acide peracétique (21% p/p) utilisée contient une quantité de peroxyde d'hydrogène de 4.4% p/p. Le dosage de l'acide peracétique est présenté à l'annexe I.

3.2.2 Traitements à l'acide peracétique

Pour tous les traitements avec l'acide peracétique, l'hydroxyde de sodium est ajouté à un échantillon de pâte dans un sac de polyéthylène. Le sac est ensuite fermé et triturer pour

dispenser la pâte imprégnée de caustique. L'acide peracétique est ajouté à ce même échantillon et la pâte est triturée pour obtenir un mélange homogène. Cette pâte est pressée puis le pH initial est mesuré dans le filtrat extrait. Ce filtrat est mélangé à la pâte, l'air est enlevé puis le sac est scellé et introduit dans un bain thermostaté suivant les conditions de temps et de température désirées. Le temps de rétention terminé, la pâte traitée est pressée puis le pH final est mesuré dans le filtrat extrait.

3.3 CONDITIONS DE BLANCHIMENT AU PEROXYDE D'HYDROGÈNE

3.3.1 Blanchiment au peroxyde d'hydrogène (P)

La liqueur de blanchiment utilisée contient du sulfate de magnésium, du DTPA, de l'hydroxyde de sodium, du silicate de sodium et du peroxyde d'hydrogène. Ces solutions sont toujours mélangées suivant cet ordre. La liqueur est ajoutée à un échantillon de pâte dans un sac de polyéthylène. La pâte est alors triturée de façon à ce que l'on obtienne un mélange homogène. Ensuite, le pH initial de la pâte est mesuré, l'air est enlevé, puis le sac est scellé et introduit dans un bain thermostaté suivant les conditions de temps et de température désirées.

À la fin du temps de rétention, la pâte blanchie est pressée puis le pH final est mesuré dans le filtrat extrait. Dix grammes sec sont retirés du sac et mélangés à 100 millilitres d'eau déminéralisée. Puis, cette pâte est filtrée et le peroxyde résiduel est déterminé sur le filtrat. Une fois cette étape terminée, la pâte filtrée est remise dans le sac avec le reste de la pâte blanchie. Le mélange est dilué à une consistance de 4%, puis neutralisé à un pH de 5,5 avec de l'acide sulfureux (SO_2 barbotté dans l'eau déminéralisée). Cette neutralisation décompose le peroxyde résiduel et stabilise la blancheur [49]. Le peroxyde résiduel est dosé selon les normes standards CPPA (J.16).

3.4 FABRICATION DES FEUILLES DE BLANCHEUR

La pâte blanchie est désintégrée durant 2.5 minutes à une consistance de 0.5 %. Deux feuilles de 5 grammes sec sont fabriquées. Ces dernières sont pressées à 50 psi deux fois

(cinq et deux minutes) et placées à température (23 °C) et humidité (50%) constantes pour une période de douze heures. Les mesures de blancheur sont effectuées avec un colorimètre Technibrite qui nous permet d'obtenir la blancheur ISO et les coordonnées de couleur L^* , a^* , b^* (CIE Lab).

3.5 ÉVALUATION DES PROPRIÉTÉS OPTIQUES

Un échantillon de 30g est prélevé pour servir à l'évaluation des propriétés des pâtes et des papiers. Avant les étapes de formation de la feuille, une désintégration de la pâte durant 6 minutes à l'eau chaude est effectuée dans un désintegrateur Domtar afin d'éliminer la latence des fibres. La détermination des propriétés est effectuée selon les normes standard de l'A.C.P.P. ou de TAPPI.

Les mesures pour les essais optiques des papiers ont été effectuées dans une chambre conditionnée où la température était maintenue à 23°C et l'humidité relative à 50%.

3.6 DÉTERMINATION DE L'INDICE D'HYPH

L'acide peracétique étant un agent délignifiant, le degré de délignification des pâtes traitées fut déterminé par la méthode d'indice d'hypo (T253 om-92). La méthode de l'indice kappa ne s'applique qu'aux pâtes ayant un rendement inférieur à 70% alors que l'indice d'hypo peut être utilisé pour tous les types et grades de pâtes non blanchies et semi-blanchies sans tenir compte du rendement. L'indice d'hypo correspond au nombre de grammes de chlore consommé par 100 grammes de pâte sèche. L'échantillon de pâte est mis en contact avec une solution d'hypochlorite acidifiée pendant 10 minutes à 25°C.

Le chlore se forme "in situ" et la quantité de chlore consommé par la pâte est déterminée par iodométrie. Les résultats sont exprimés en unités d'indice d'hypo [50]. Avant de mesurer l'indice d'hypo, la pâte subit un lavage de Wong [51] pour *désorber* tous les solides dissous de la pâte. Suite au lavage, la pâte est peluchée et placée dans la salle conditionnée pour le séchage.

3.7 DÉTERMINATION DE LA DEMANDE CHIMIQUE EN OXYGÈNE

La demande chimique en oxygène (DCO) est mesurée sur les pâtes traitées dans ce projet par une procédure de lavage [51]. Cette procédure est appliquée sur un échantillon de pâte (10 g) n'ayant aucune neutralisation de peroxyde résiduel ni dilution pour conserver tous les contaminants dans la pâte. L'échantillon est dilué à une consistance de 1% avec de l'eau déminéralisée et mis dans un bain thermostaté à 60°C durant 30 minutes pour une *désorption*. La pâte est filtrée sur un filtre 934-AH pour enlever les solides en suspension. Sur le filtrat récupéré, la DCO est mesurée selon les normes standards de l'A.C.P.P., H1 et H3.

3.8 FORMATION DE FEUILLES MINCES, L'ABSORBANCE U.V.

Sur certaines pâtes traitées, des feuilles minces furent préparées pour la mesure de leur coefficient d'absorption de la lumière U.V.-Visible, k_{abs} . Dix grammes secs de pâte sont désintégrés avec 2 litres d'eau déminéralisée chaude dans un désintégateur de table (British) durant 5 minutes. Ensuite, cette suspension est transvidée dans une chaudière contenant 4L d'eau déminéralisée. À l'aide d'un cylindre gradué, 100 mL du mélange sont transférés dans une formette anglaise. L'eau est drainée de la suspension à l'aide d'une grille de Téflon d'une maille de 74 μm placée sur la toile de formette. Un papier filtre (18.5 cm de diamètre) est d'abord mis sur la feuille mince suivi de deux papiers buvards puis la feuille est manuellement pressée trois ou quatre fois avec un rouleau coucheur. La grille de Téflon est enlevée, puis sur la presse sont mis dans l'ordre; deux papiers buvards, le filtre et la feuille mince, une plaque en acier inoxydable et deux autres papiers buvards, le pressage est appliqué durant 5 minutes à 50 PSI.

La feuille mince est séchée dans la salle conditionnée. Pour chaque pâte traitée, il y a la formation de trois feuilles minces. Dans chaque feuille mince, trois carrés de 5 cm x 5 cm sont coupés, un pour la détermination du grammage et deux pour la mesure du coefficient d'absorption.

Le spectre d'absorption U.V.-Visible est calculé à partir des mesures de réflectance diffuse en utilisant les équations de Kubelka et Munk:

$$F(R_{\infty}) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad \text{Équation 1}$$

$$R_{\infty} + \frac{1}{R_{\infty}} = \frac{R_0 - R_w + W}{WR_0} + R_w \quad \text{Équation 2}$$

$$S = \frac{1}{b} \left[\frac{R_{\infty}}{1 - R_{\infty}^2} \right] \ln \left[\frac{1 - R_{\infty}R_0}{R_{\infty} - R_0} \right] \quad \text{Équation 3}$$

$F(R_{\infty})$ = fonction de rémission de Kubelka-Munk

K = coefficient d'absorption

S = Coefficient de diffusion

R_{∞} = réflectance de plusieurs feuilles

R_w = réflectance d'une feuille sur un fond blanc

R_0 = réflectance d'une feuille sur un fond noir

b = grammage

Les mesures de réflectance sont effectuées à intervalle de 1 nm en utilisant un spectrophotomètre U.V. Visible Cary 3 Varian équipé d'une sphère intégrante. Pour les calculs de K , un ordinateur IBM-486 collecte les données du spectrophotomètre. Le fond noir utilisé est le fond noir du Technidyne et le fond blanc est un disque d'Halon 30 g, pressé à 28 Mpa contre un verre fritté pour donner une surface mate. La surface mate minimise les erreurs sur R_w qui sont causées par la réflexion spéculaire du fond et qui est rediffusée par l'échantillon, et donc pas éliminée par la trappe de brillance.

CHAPITRE IV

RÉSULTATS ET DISCUSSION

4.1 TRAITEMENT DE LA PÂTE AVEC L'ACIDE PERACÉTIQUE

4.1.1 Variation de la charge d'acide peracétique et du pH initial

La première étape de ce projet fut de mesurer les propriétés optiques, environnementales et le contenu en lignine d'une pâte traitée à l'acide peracétique en variant la charge et le pH de la réaction. Les conditions expérimentales sont présentées à la figure 4.1 et au tableau 4.1. La charge d'acide appliqué a varié entre 1 et 8%, la température de réaction était de 60°C pour un temps de réaction de 60 minutes et une consistance de 10%. Les trois niveaux de pH initial étudiés ont été de 3.5, 5.3 et 8, l'ajustement de pH s'est effectué avec de l'hydroxyde de sodium. À la fin du traitement, la pâte a été neutralisée à pH 5.5 avec l'addition de l'acide sulfureux ou de l'hydroxyde de sodium.

4.1.1.1 Effet sur le niveau de blancheur ISO et la coordonnée b^*

La blancheur est définie comme la mesure de réflectance de la lumière visible bleue d'une feuille. Un papier non blanchi est en général d'une couleur brunâtre parce que la lumière bleue est absorbée par les groupements chromophores qu'il contient. Un papier blanchi possède une teinte blanchâtre parce qu'il réfléchit plus de lumière bleue qu'avant le blanchiment.

En terme de performance du produit, l'efficacité de blanchiment est mesurée par l'amélioration de la réflectance et en terme de procédé chimique, elle est marquée par la réduction de la concentration de chromophores dans le papier [53].

TABLEAU 4.1 Conditions de traitement à l'acide peracétique

| % Pa | pH 2.8 | pH 3.5 | pH 5.3 | pH 8 |
|------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 1 | - | 60°C 60 min. | 60°C 60 min. | 60°C 60 min. |
| 3 | - | 60°C 60 min. | 60°C 60 min. | 60°C 60 min. |
| 5 | - | 60°C 60 min. | 60°C 60 min. | 60°C 60 min. |
| 8 | - | 60°C 60 min. | 60°C 60 min. | 60°C 60 min. |
| 8 | - | 70°C 120 min. | 70°C 120 min. | 70°C 120 min. |
| 8 | 75°C 150 min. | 75°C 150 min. | 75°C 150 min. | 75°C 150 min. |

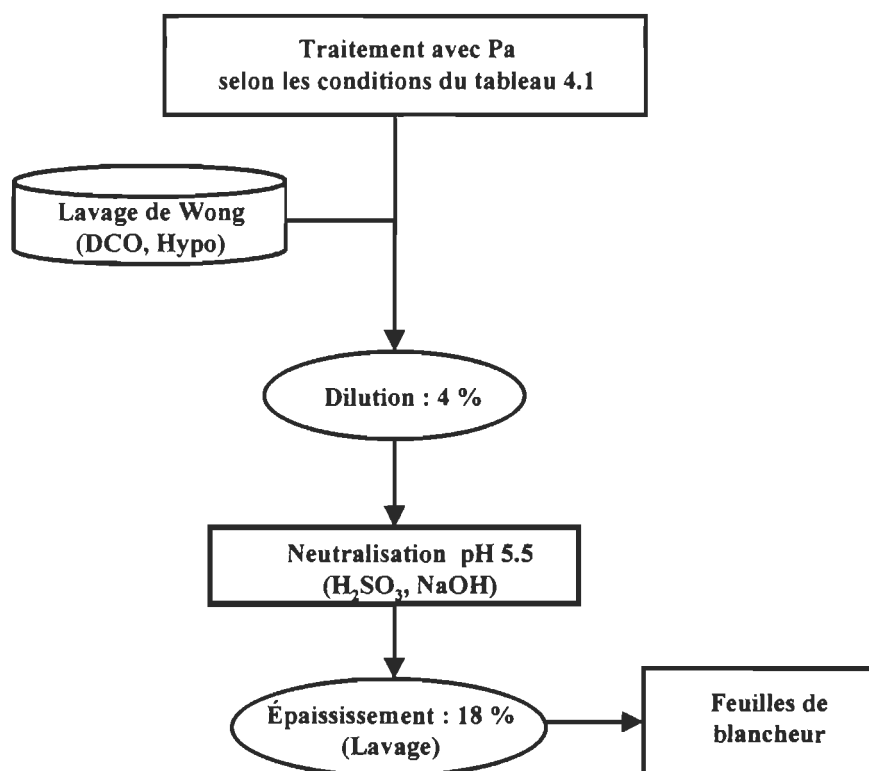


FIGURE 4.1 Schéma du traitement de la pâte avec l'acide peracétique.

La figure 4.2 montre que l'acide peracétique agit efficacement comme agent de blanchiment à pH alcalin, le niveau de blancheur s'accroît graduellement avec l'augmentation du pH initial et également avec l'augmentation de la charge d'acide peracétique. La figure 4.2 présente également l'effet de l'utilisation de l'acide sur la coordonnée de couleur b^* .

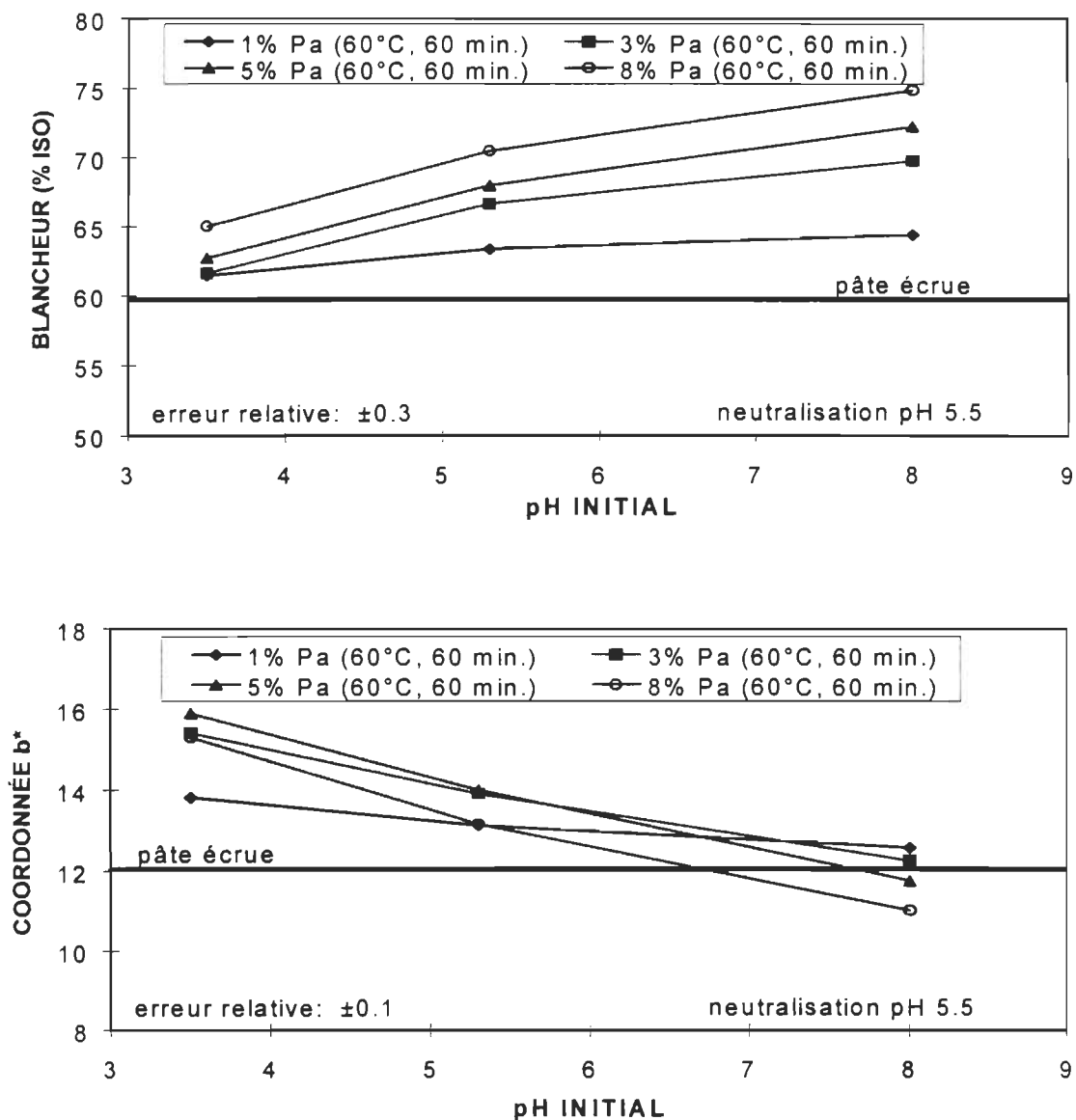


FIGURE 4.2 Blancheur ISO et coordonnée b^* en fonction du pH initial.

À pH acide, la coordonnée b^* est supérieure à la pâte écrue puisqu'il y a formation de quinones [32] donc un jaunissement de la pâte. Cette teinte s'intensifie avec l'augmentation de la charge de Pa et la diminution de pH. Des coordonnées de b^* inférieures à la pâte écrue sont obtenues seulement pour 5 et 8% de Pa à pH initial de 8.

La figure 4.3 montre l'effet de la neutralisation à pH 5.5. Lorsqu'un traitement s'est effectué à pH 3.5, la neutralisation de la suspension à pH 5.5 engendre un blanchiment de la pâte. En milieu acide, l'acide peracétique est plus stable, il en résulte une augmentation d'acide résiduel. L'ajout de soude caustique permet au résiduel d'acide peracétique de blanchir, le niveau de blancheur obtenu est de 59.6% ISO sans une neutralisation et de 62.7% ISO avec une neutralisation. Cependant avec la pâte traitée à pH 8, la neutralisation ne produit pas d'impact semblable. À pH alcalin faible, il y a une décomposition spontanée de l'acide peracétique [29], il n'y a donc pas ou très peu d'acide résiduel à la fin du temps de rétention et le pH final est de 5.8. Pour obtenir des niveaux de blancheur plus représentatifs de l'industrie, l'étape de neutralisation a été éliminée du projet.

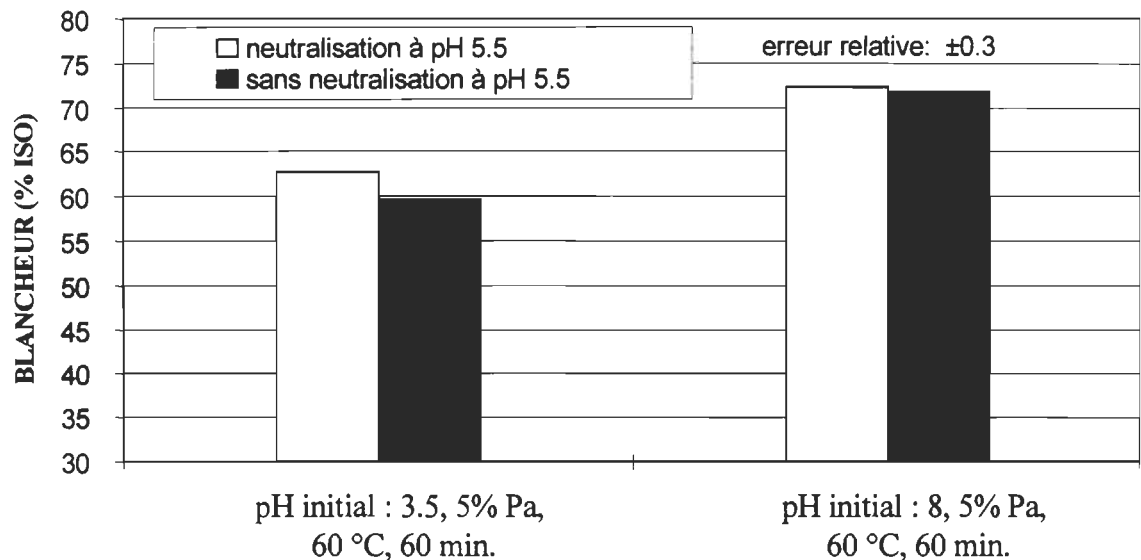


FIGURE 4.3 Blancheur ISO avec ou sans neutralisation.

4.1.1.2 Effet sur l'indice d'hypo

Dans notre revue de la littérature, nous avons constaté que dans un milieu acide, l'acide peracétique est reconnu comme un agent de délignification, par contre, en milieu alcalin, il agit comme un agent de blanchiment. Nous avons donc évalué son effet sur la lignine d'une pâte thermomécanique en mesurant l'indice d'hypo. La figure 4.4 montre que le contenu en lignine exprimé sous forme d'indice d'hypo demeure constant avec la variation de pH. Bailey et Dence [44] ont montré que le contenu en lignine d'une pâte à haut rendement varie faiblement avec le changement de pH (5% Pa, 3% de consistance, 70°C). Les charges plus élevées d'acide peracétique montrent des indices d'hypo plus faibles et des résultats de blancheur plus élevés.

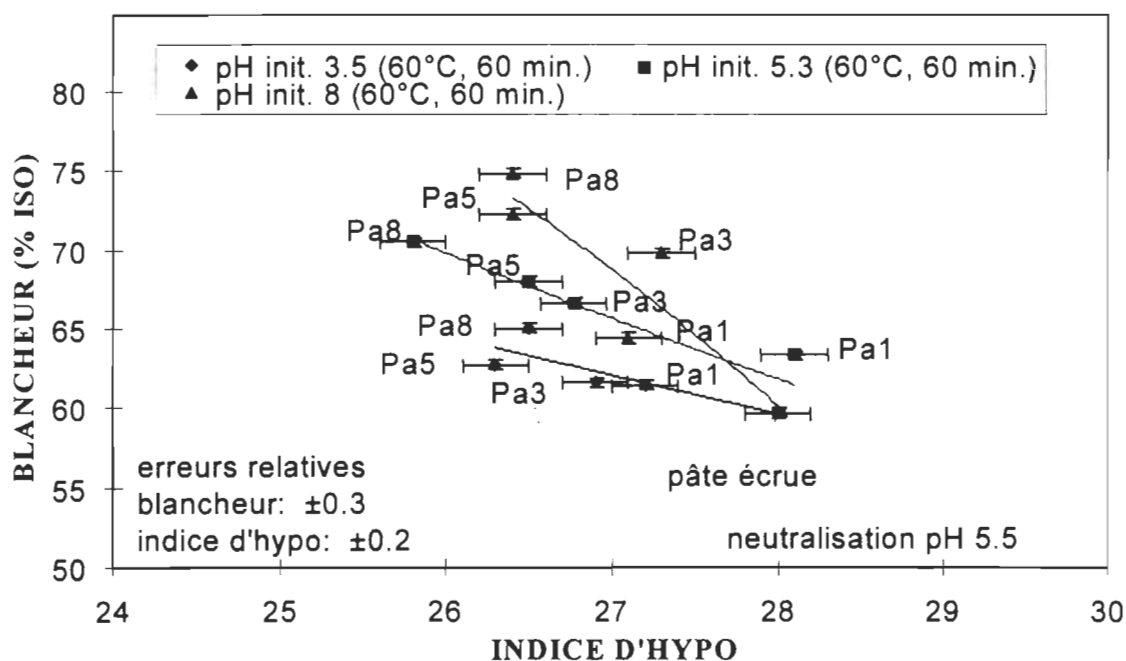


FIGURE 4.4 Blancheur ISO en fonction de l'indice d'hypo.

4.1.1.3 Effet sur la demande chimique en oxygène

Un traitement à l'acide peracétique sur la pâte ne se produit pas sans affecter la demande chimique en oxygène. La figure 4.5 montre que l'augmentation de la blancheur entraîne

une hausse de la demande chimique en oxygène (DCO), elle est proportionnelle à la charge de Pa ajoutée. Les résultats obtenus sont similaires à ceux de Amini et Webster [25]. Les traitements effectués sur la pâte dégradent peu la lignine mais modifient les groupements chromophores contenus sur celle-ci. Les résultats obtenus de DCO découlent du pH initial acide, de la quantité résiduel de Pa, de l'acide acétique formé de la solution à l'équilibre, des acides carboxyliques formés et de la réaction de l'acide peracétique avec la lignine. À pH alcalin, la contribution à la DCO provient de l'acide acétique provenant de la réaction de décomposition spontanée [29], des ions acétates, des ions sodium, de la soude utilisée pour ajuster le pH [25] et des acides carboxyliques.

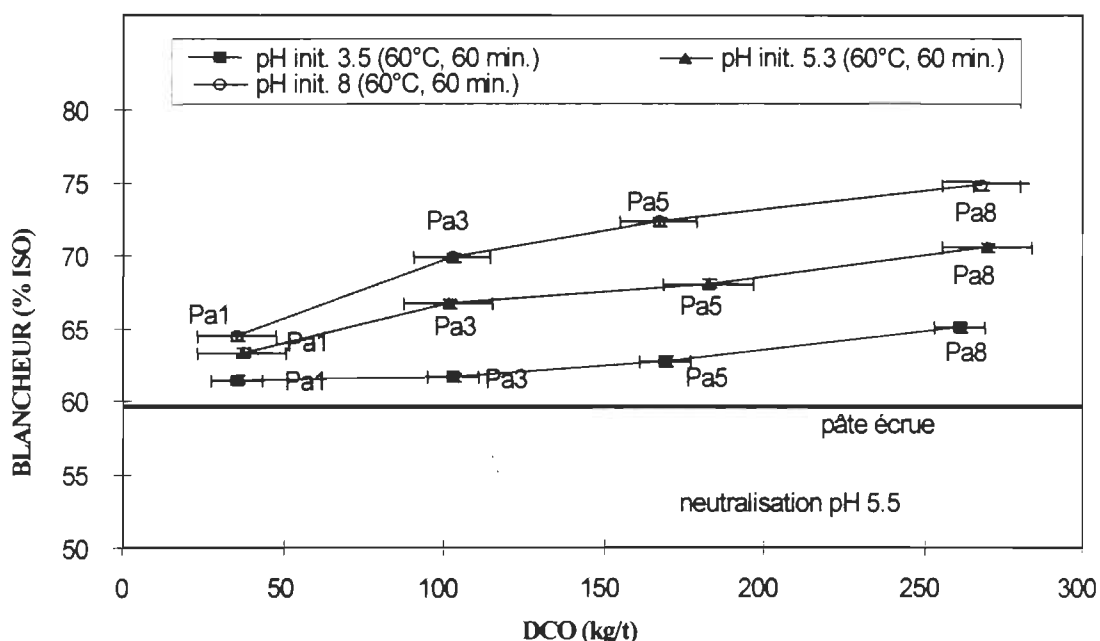


FIGURE 4.5 Blancheur ISO en fonction de la demande chimique en oxygène.

En résumé, nos premiers essais ont démontré que la blancheur ISO s'accroît avec l'augmentation de la charge d'acide peracétique et du pH initial de la pâte. Le Pa en milieu acide montre des valeurs de b^* supérieures à la pâte écrue. L'indice d'hypo varie faiblement avec le pH et les charges de Pa utilisées (1 à 8%). La demande chimique en oxygène augmente avec une hausse de la blancheur ISO et de la charge de Pa.

4.1.2 Variation du temps de rétention et de la température pour 8% d'acide peracétique à différents pH

Dans notre revue de la littérature, nous avons constaté que la vitesse de réaction de l'acide peracétique est très lente à bas pH [11]. L'objectif dans les prochaines sections vise à éliminer une plus grande quantité de lignine de la pâte thermomécanique en étudiant la cinétique de réaction. Dans le cadre de cette étude, nous avons évalué le niveau de blancheur ISO et la coordonnée b^* suite à chacun des traitements.

4.1.2.1 Effet sur le niveau de blancheur ISO et la coordonnée b^*

Les résultats obtenus, nous ont permis de démontrer que l'augmentation de température et du temps de rétention a un impact négatif sur la blancheur ISO pour un traitement à pH acide (figure 4.6).

À pH initial de 3.5, une température de 70°C et un temps de rétention de 120 minutes, nous avons constaté que la formation de chromophores (quinones) est supérieure à la quantité détectée à 60°C et 60 minutes. À des pH initiaux de 5.3 et de 8, les résultats obtenus sont similaires. Les résultats précédents ont montré que la coordonnée de couleur b^* , s'intensifiait lors du traitement au Pa en milieu acide. Une élévation de la température et du temps de rétention accroît d'avantage cet effet.

À pH acide (pH 3.5 et 5.3), la concentration plus élevée de quinones occasionne une teinte jaune plus intense qui se traduit par des valeurs de b^* plus élevée à 70°C, 120 minutes qu'à 60°C, 60 minutes et que la pâte écrue.

À pH initial de 8, les variations de température et du temps de rétention n'ont pas d'effets, une température de 70°C ou de 60°C montrent des résultats identiques.

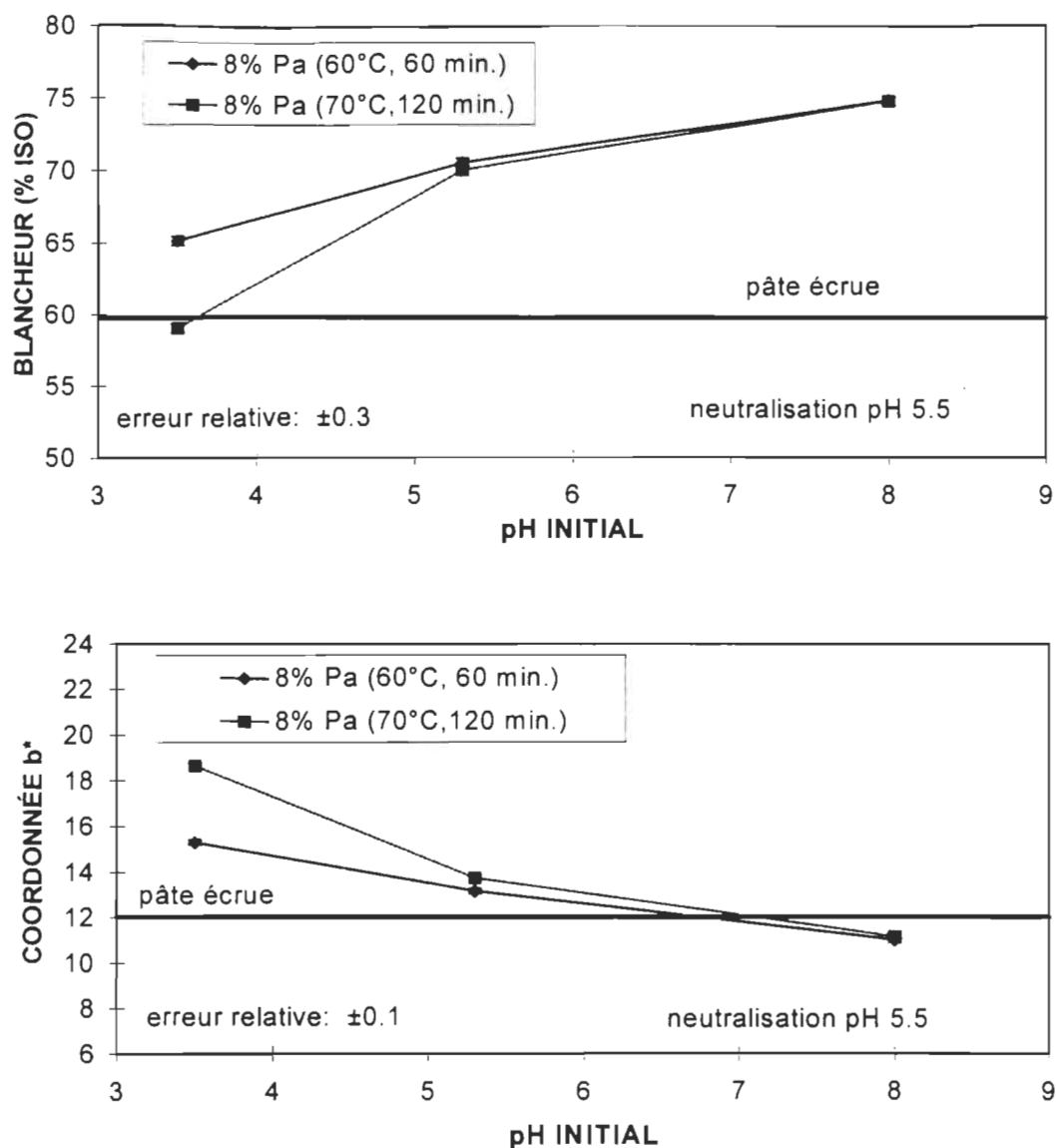


FIGURE 4.6 Blancheur ISO et coordonnée b* en fonction du pH initial.

4.1.2.2 Effet sur l'indice d'Hypo

À pH acide, les élévations de temps et de température engendrent une diminution de l'indice d'hypo donc un contenu en lignine plus faible (figure 4.7). À un pH initial de 8, la différence entre les indices n'est pas significative.

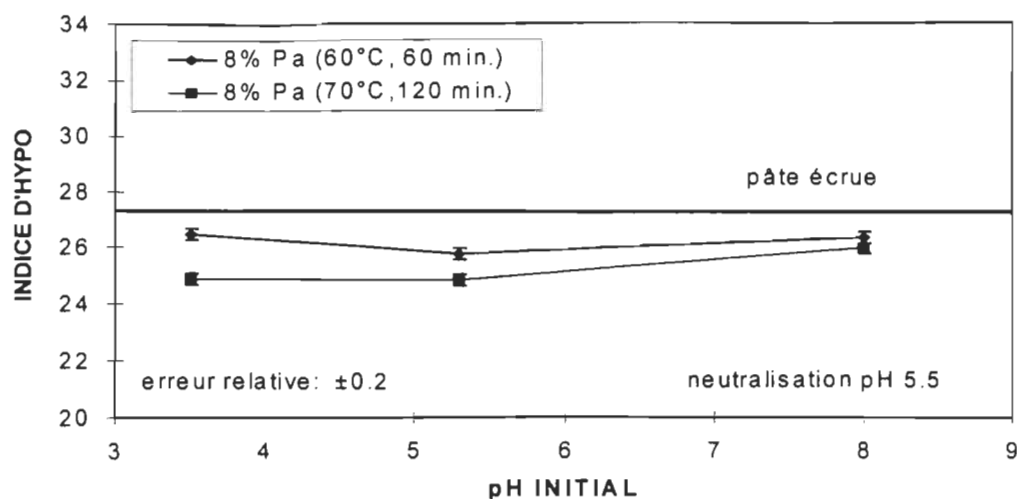


FIGURE 4.7 L'indice d'hypo en fonction du pH initial.

4.1.2.3 Effet sur la demande chimique en oxygène

Nous avons observé que le contenu en lignine était plus faible à une température de 70°C et un temps de rétention de 120 minutes qu'à 60°C et 60 minutes de réaction en milieu acide. Pendant cette réaction de délignification (70°C, 120 minutes), le Pa solubilise en une plus grande partie de la lignine et augmente par conséquent la demande chimique en oxygène (figure 4.8).

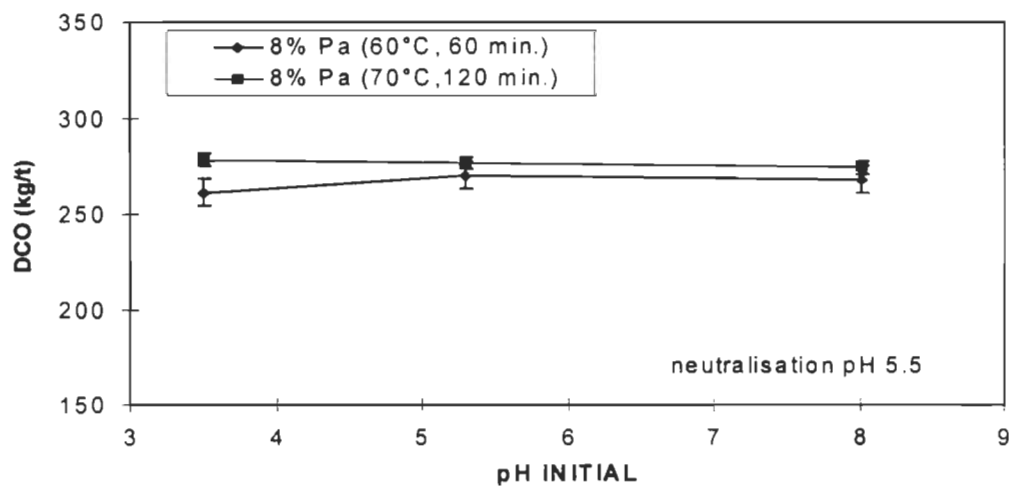


FIGURE 4.8 Demande chimique en oxygène en fonction du pH initial.

En milieu alcalin, la demande chimique en oxygène est similaire quelque soit les conditions de température et de temps de rétention utilisées.

En résumé, en milieu acide, un temps de rétention et une température plus élevés affectent négativement le niveau de blancheur et la coordonnée de couleur b^* , ils diminuent l'indice d'hypo et augmentent la DCO.

4.1.3 Variation du pH avec 5% d'acide peracétique

Pour évaluer le gain maximum de blancheur pouvant être obtenu avec une étape d'acide peracétique, nous avons effectués des essais avec une charge constante de 5% de Pa tout en variant le pH initial de 3.5 à 13. Les conditions utilisées sont présentées à la figure 4.9.

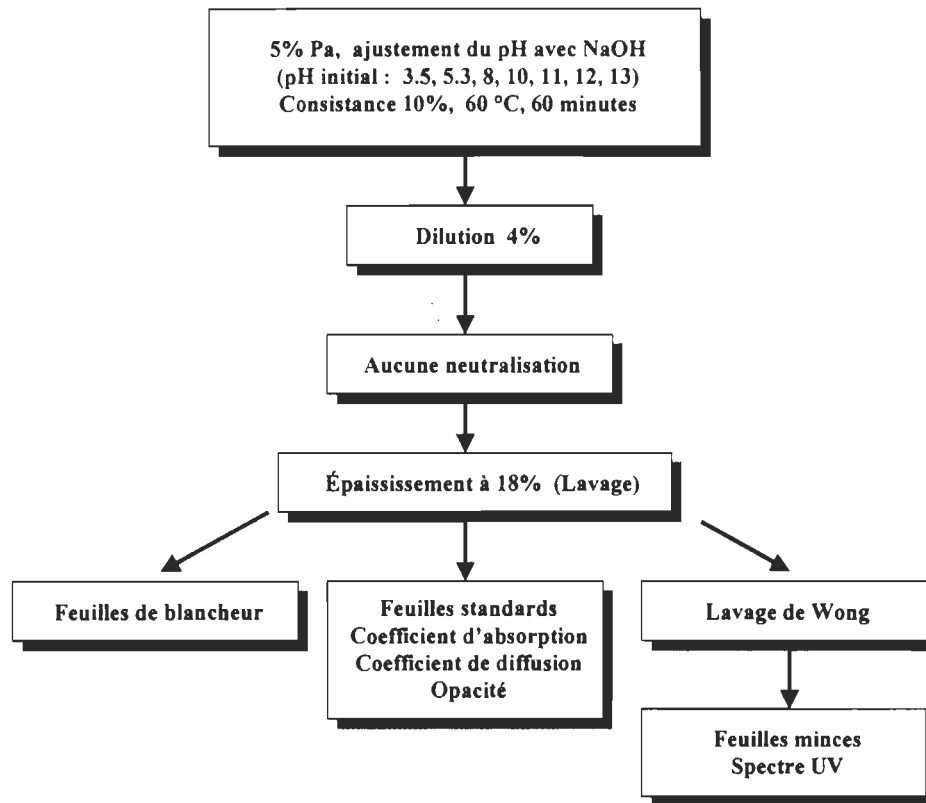


FIGURE 4.9 Schéma du traitement de la pâte avec 5% d'acide peracétique.

4.1.3.1 Effet sur le niveau de blancheur ISO et la coordonnée b*

À une consistance de 10%, un traitement à l'acide peracétique (5%) à un pH de 11 permet d'atteindre un niveau de blancheur de 73.7% ISO (figure 4.10). Dans notre revue de littérature, nous avons constaté qu'il existait trois réactions reliées à la cinétique de décomposition de l'acide peracétique [29] [30]. Deux de ces réactions sont présentées dans le tableau 4.2 avec les pH initial et final de chaque traitement. Lorsque le traitement de la pâte se produit à pH initial entre 3 et 4, il y a une délignification de la pâte sans présence de décomposition spontanée de l'acide peracétique. À pH initial de 5.3, il y a une baisse du pH de la réaction suite à la formation d'acides carboxyliques et de la production d'acide acétique par la réaction d'oxydation.

TABEAU 4.2 Cinétique de la décomposition de l'acide peracétique.

| pH initial | pH final | Décomposition spontanée | Hydrolyse |
|-------------------|-----------------|--------------------------------|-------------------|
| 3.0 | 3.0 | ne s'applique pas | ne s'applique pas |
| 5.3 | 4.9 | ne s'applique pas | ne s'applique pas |
| 7.8 | 5.6 | s'applique | ne s'applique pas |
| 9.7 | 6.4 | +++ | + |
| 11.0 | 6.9 | ++ | ++ |
| 11.8 | 8.8 | + | +++ |
| 13.0 | 12.8 | ne s'applique pas | dominant |

À pH 7.8, l'acide peracétique est spontanément décomposé, cette réaction est responsable en partie de la baisse de pH à 5.6. Lorsque l'alcalinité de la pâte est augmentée aux de 9.7 et 11.0, la réaction d'hydrolyse se produit. Cette réaction libère de l'acide acétique et du peroxyde. Lors de ce traitement la réaction de décomposition spontanée s'enchaîne à la réaction d'hydrolyse. À un pH initial de 11.0, la réaction d'hydrolyse est plus importante et le peroxyde produit participe au blanchiment [30].

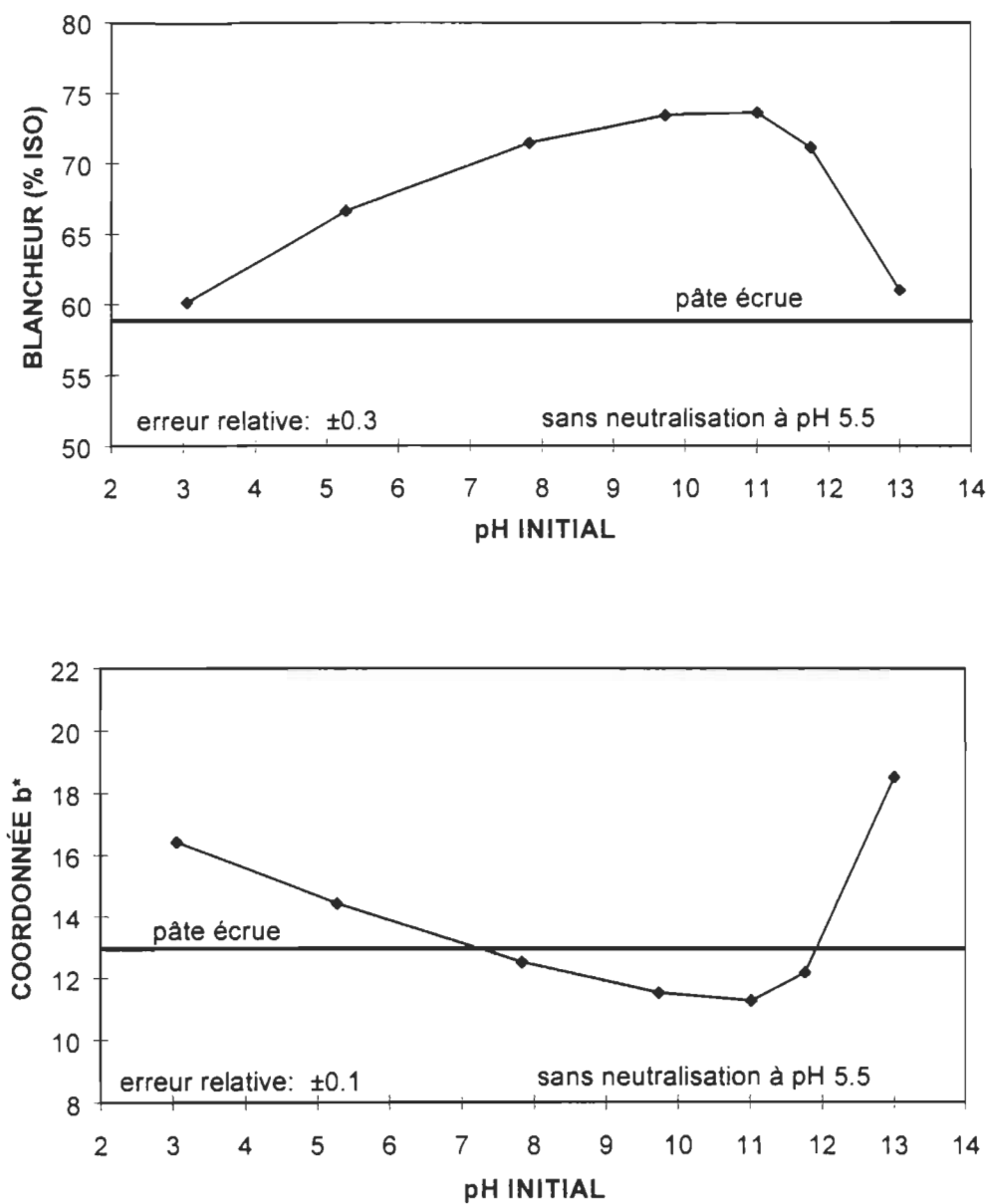


FIGURE 4.10 Influence du pH initial sur la blancheur ISO et la coordonnée b* pour 5% Pa.

Une consistance moyenne favorise cette dernière réaction. Aux pH 11.8 et 13, la réaction d'hydrolyse est dominante, à ces pH, il y a un noircissement de la pâte causé par le milieu fortement alcalin.

Dans nos essais, nous ne tenons pas compte de la possibilité de décomposition de l'acide peracétique par les métaux de transition, nous supposons que la concentration de ceux-ci est très faible suite au prétraitement au DTPA.

Lors d'un blanchiment en milieu acide, la formation de quinones influence la coordonnée de couleur b^* . À un pH de 3.5, la concentration de chromophores est donc plus élevée qu'en milieu alcalin. À un pH de 11, on obtient la coordonnée b^* la plus faible.

4.1.3.2 Effet sur les coefficients d'absorption, de diffusion et l'opacité

Les coefficients d'absorption, de diffusion et l'opacité ont été déterminés sur des feuilles standards. Le coefficient d'absorption (k) est proportionnel à la concentration de chromophores et le coefficient de diffusion (s) est relié à la dimension de la fibre et le degré de liens interfibres [54]. Les niveaux de blancheur observés sont le résultat des modifications apportées aux groupements de chromophores de la lignine.

La figure 4.11 montre que le coefficient d'absorption décroît avec l'augmentation du pH initial de la pâte, il légère hausse s'effectue lorsque le pH atteint 11.8. À un pH de 3.5, il y a une formation de chromophores, la valeur de coefficient d'absorption observé est donc légèrement supérieur à la pâte écrue.

Dans l'intervalle de pH 5.3 à 11.8, l'acide peracétique diminue la concentration de chromophores présents dans la pâte ce qui a pour effet de diminuer le coefficient d'absorption contrairement à un pH supérieur à 11.8 ou le noircissement alcalin produit d'autres chromophores.

Le coefficient de diffusion décroît légèrement avec l'augmentation du pH jusqu'à 11 (figure 4.11), la dissolution de fines peut contribuer à cette diminution. Du pH 11 à 12.8, le coefficient de diffusion diminue rapidement à cause de l'augmentation de la flexibilité des fibres.

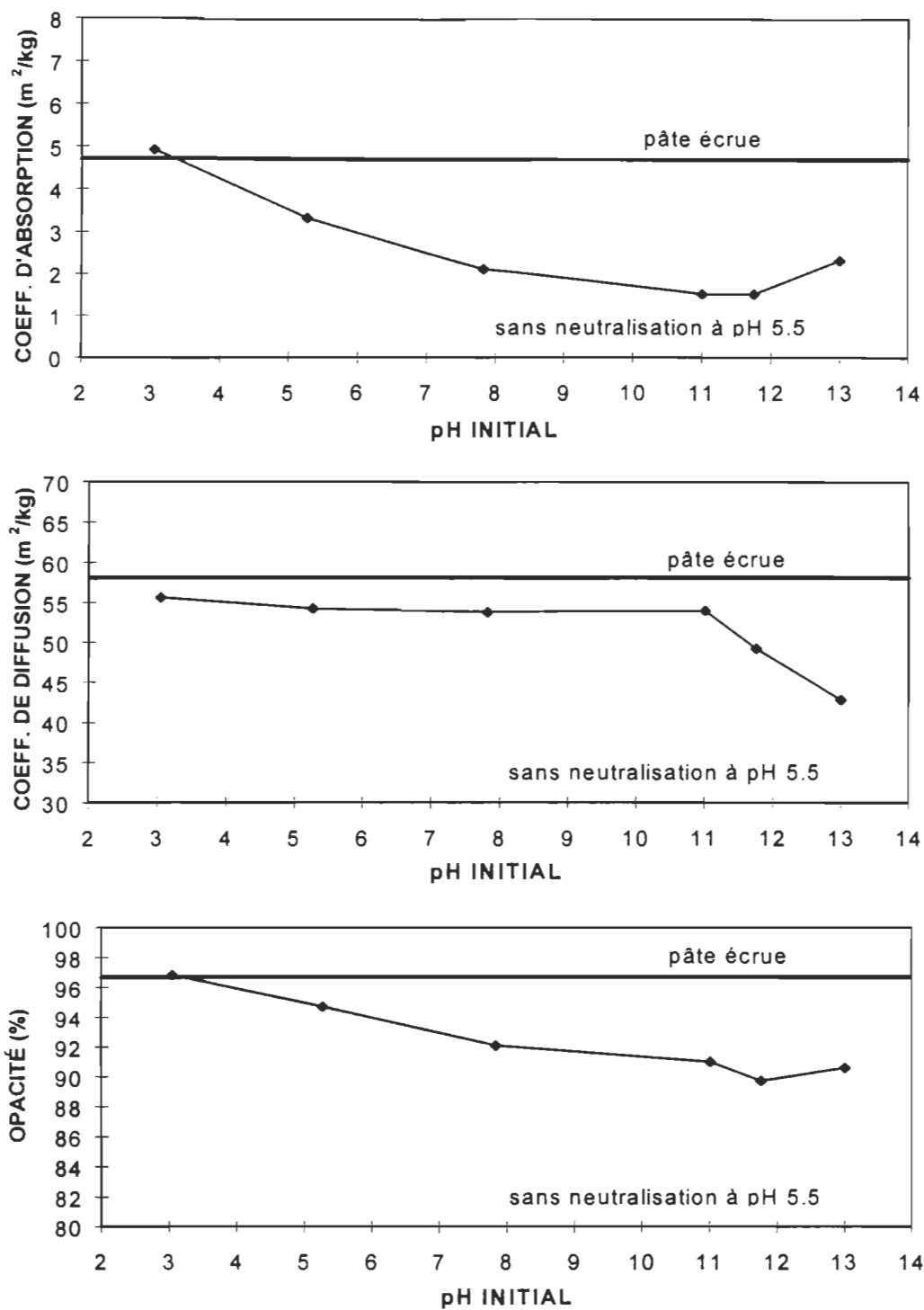


FIGURE 4.11 Influence du pH initial sur les coefficient d'absorption, de diffusion et l'opacité pour 5% Pa.

Ce phénomène s'explique par l'augmentation de l'alcalinité qui engendre l'affaissement des parois de la fibre, la diminution de la surface du lumen augmente ainsi les liens entre les fibres. Une augmentation des liens interfibres réduit le coefficient de diffusion, cette réduction du coefficient de diffusion influe sur la blancheur et compromet l'objectif visé de hauts niveaux de blancheur ($> 82\%$ ISO). L'opacité de la pâte est réduite avec l'augmentation du pH, ce comportement est le résultat de l'effet combiné du Pa sur les coefficients d'absorption et de diffusion.

4.1.3.3 Effet sur l'absorption U.V.

Pour déterminer la sélectivité de l'acide peracétique sur la lignine, des mesures de coefficients d'absorption de la lumière U.V.-Visible (k_{abs}) furent effectuées sur des feuilles minces. La figure 4.12 présente les courbes d'absorption de trois pâtes qui ont été traitées avec l'acide peracétique aux pH suivants 3.5, 11, 13. Dans la région de 350 nm, le spectre de différence montre trois bandes qui correspondent à la concentration des structures de type aldéhyde aromatique (exemple : coniféraldéhyde).

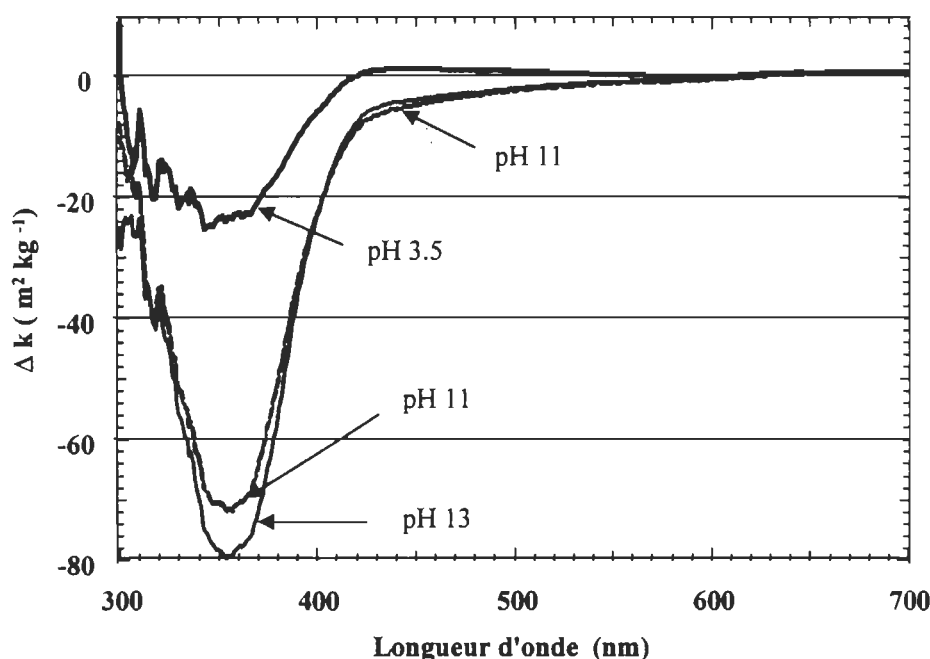


FIGURE 4.12 Spectre du coefficient d'absorption de la lumière.

Un traitement à l'acide peracétique à pH 3.5 permet de diminuer le coefficient d'absorption de la lumière de $29 \pm 0.5 \text{ m}^2.\text{kg}^{-1}$ tandis qu'aux pH 11 et 13, les diminutions sont de 77 et $85 \pm 0.5 \text{ m}^2.\text{kg}^{-1}$ respectivement. Ces résultats, nous indiquent qu'en milieu alcalin, l'acide peracétique oxyde efficacement les structures de type aldéhyde aromatique.

Il faut mentionner que la réduction de plus de $75 \text{ m}^2.\text{kg}^{-1}$ est excessivement importante dans les deux cas. À pH 13, l'hydrolyse de l'acide peracétique est dominante ce qui entraîne une plus grande formation de peroxyde, cette présence additionnelle de peroxyde explique la diminution supplémentaire du coefficient d'absorption pour ce pH. En analysant le spectre UV de la pâte traitée dans la région 405 à 500 nm, on constate que la diminution du coefficient d'absorption est la plus importante à pH 11. Dans la zone attribuée aux quinones (420 nm) les deux courbes (pH 11 et 13) sont, à l'erreur expérimentale près, équivalentes, ce qui implique la même réactivité.

Pour une charge constante d'acide peracétique, une augmentation du pH initial de la pâte favorise la diminution des coefficients d'absorption, de diffusion et de l'opacité. La destruction des structures de type aldéhyde aromatique devient de plus en plus importante avec l'augmentation du pH initial de la pâte.

La figure 4.13 résume une partie des résultats obtenus des traitements au Pa produits à la section 4.1 et nous montre que la blancheur plus élevée et la coordonnée b^* plus faible s'obtiennent à pH 8. La blancheur augmente avec la charge d'acide peracétique.

Les traitements en milieu acide montrent tous des valeurs de la coordonnée b^* supérieures à la pâte écrue à cause de la formation de quinones. À pH 3.5, un temps de rétention de 120 minutes et une température de 70°C affectent négativement la blancheur ISO et la valeur de la coordonnée b^* .

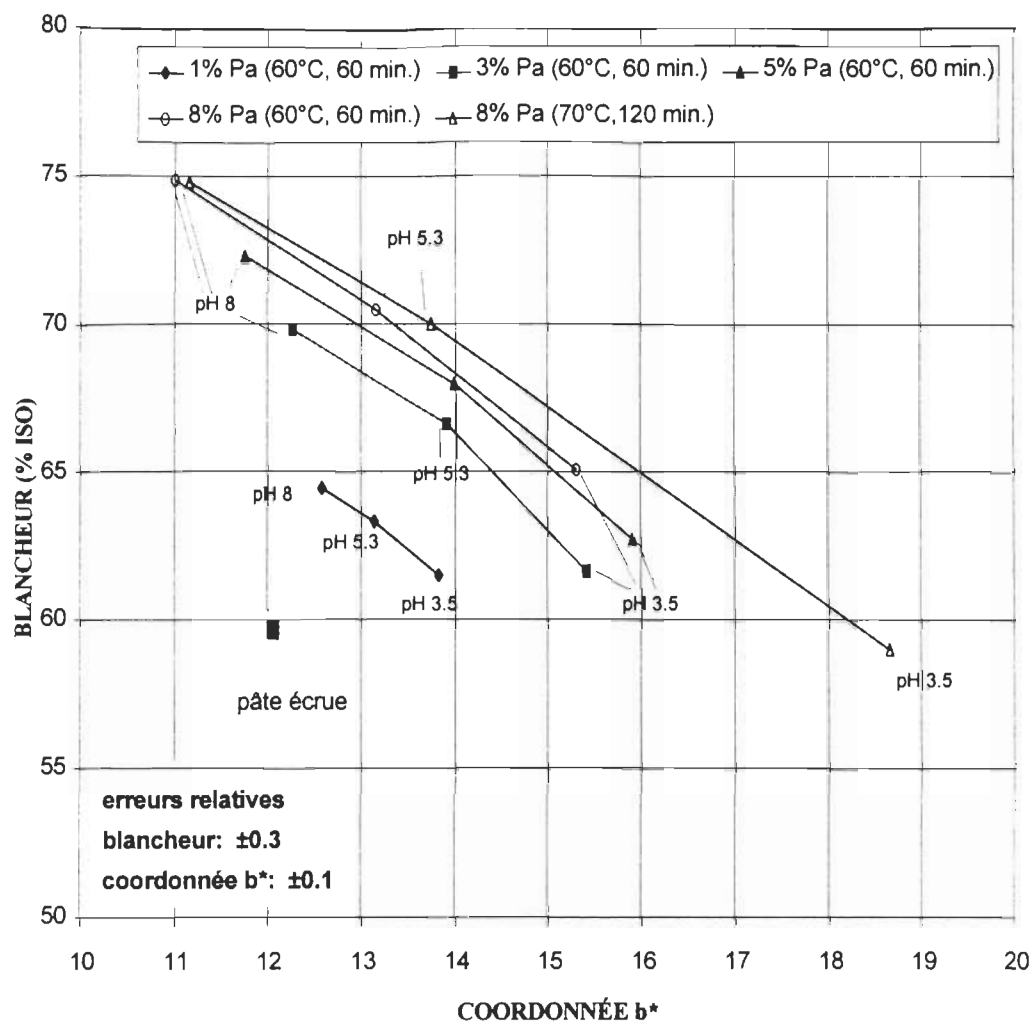


FIGURE 4.13 Blancheur ISO en fonction de la coordonnée b*

4.2 ÉLIMINATION DE LA LIGNINE PAR L'ACIDE PERACÉTIQUE

Dans la section 4.1, nous avons étudié les effets des charges en acide de 1 à 8% sur la pâte thermomécanique, les résultats obtenus montrent une très légère diminution de l'indice d'hypo. L'objectif de la présente section est de blanchir une pâte thermomécanique avec différents contenus en lignine pour obtenir de hauts niveaux de blancheur (>82% ISO). Pour cette série d'expérimentation, nous avons procédé dans un premier temps à la réduction du taux de lignine en utilisant une charge élevée de Pa (87.2%), puis nous avons appli-

qué une étape de blanchiment à l'acide peracétique (11.3%), pour terminer notre séquence (Pa délignification/Pa blanchiment/ P) nous avons effectué une étape au peroxyde.

4.2.1 Élimination de la lignine avec 87.2% Pa en variant le temps de rétention

En 1965, Sarkanen et Suzuki [31] ont isolé la lignine par l'acide peracétique, cette procédure est également utilisée pour la fabrication d'hollocellulose. Leurs expérimentations ont été menées sur de la sciure de sapin de Douglas préalablement extraite avec un mélange benzène-éthanol. Cette sciure fut traitée avec 80% d'acide peracétique à 75°C durant 2.5 heures. Pour évaluer la vitesse de dissolution de la lignine, ils ont déterminé l'absorption U.V. à 200 et 276 nm. En fonction du temps de réaction. Les résultats ont montré que la délignification est complète après 40 minutes et 2 heures, à des températures de 100 et 75°C respectivement. Dans cette section de notre étude les essais ont été réalisés avec une charge d'acide peracétique élevée soit 87 %. Les paramètres étudiés sont la blancheur ISO, l'indice d'hypo et la demande chimique en oxygène en fonction du temps. Les conditions utilisées lors de nos essais sont schématisés dans la figure 4.14.

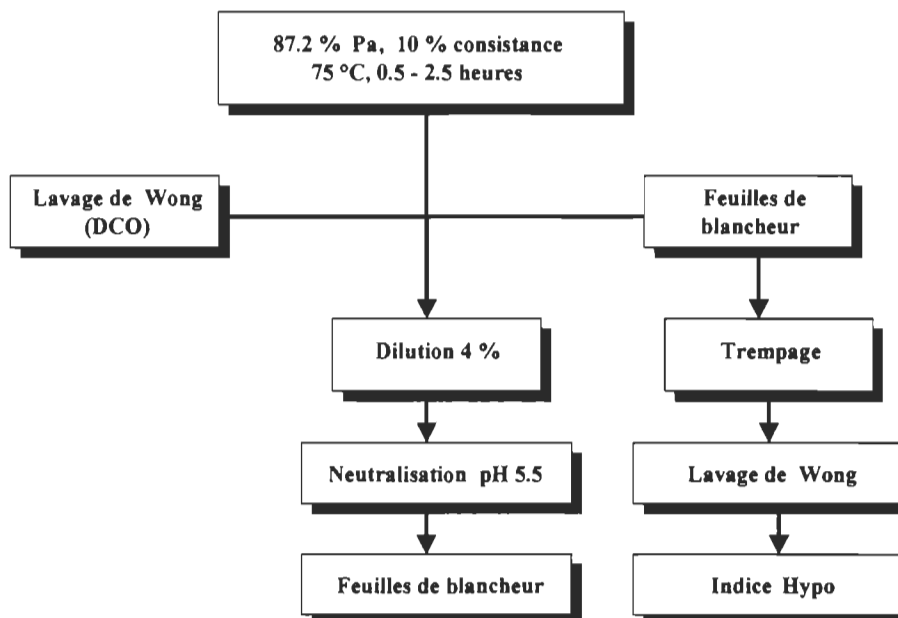


FIGURE 4.14 Schéma du traitement de la pâte avec 87.2% de Pa.

4.2.1.1 Effet sur le niveau de blancheur

La figure 4.15 montre que la blancheur initiale de la pâte décroît très rapidement lors d'un traitement avec une charge élevée d'acide peracétique. En milieu très acide (pH=1.2) avec une charge très élevée de Pa, il y a une augmentation très rapide de la concentration des chromophores en plus de la dégradation de la lignine. Leur présence en abondance dans la pâte diminue la réflectance de la lumière bleue par conséquent, il y a une réduction du niveau de blancheur.

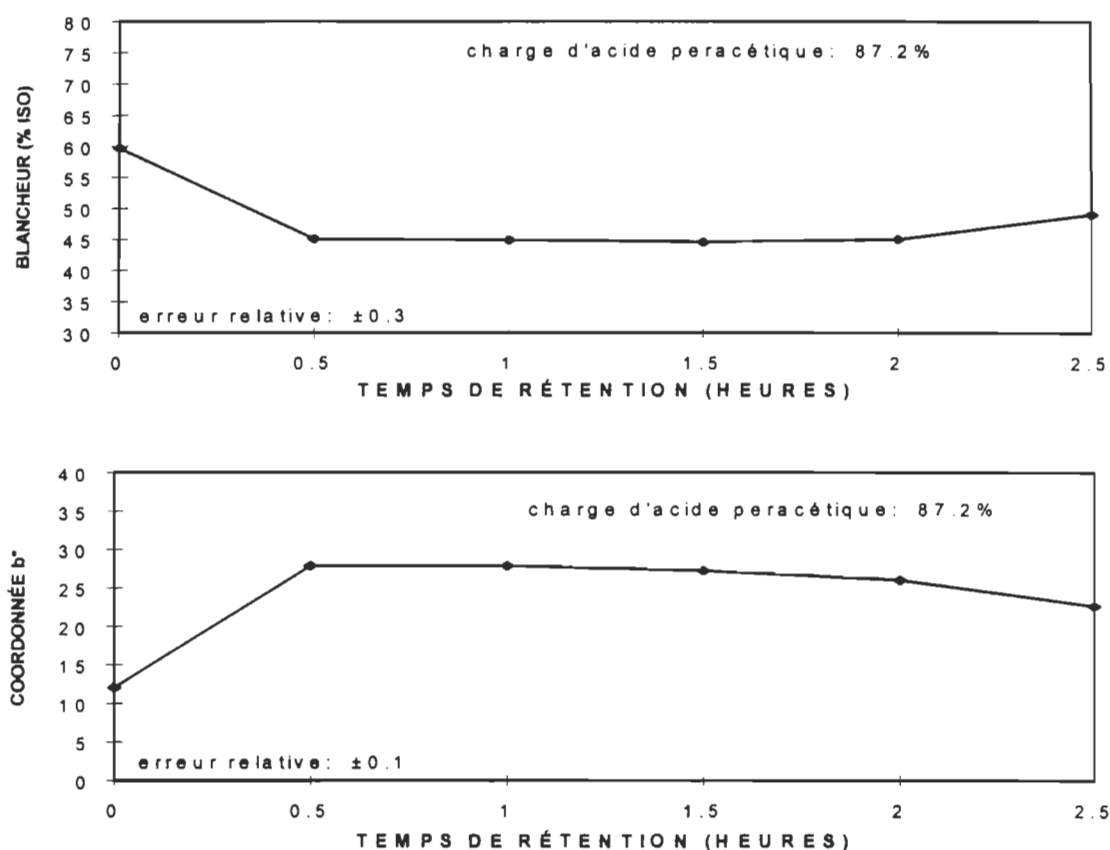


FIGURE 4.15 Blancheur ISO et coordonnée b* en fonction du temps de rétention.

La stabilisation du niveau de blancheur entre 0.5 à 2 heures, nous montre que la quantité de quinones augmente en même temps que la dissolution de la lignine. Un temps de rétention de 2.5 heures permet d'éliminer des chromophores initiaux et des chromophores formés

par le Pa que la blancheur s'accroît légèrement. Nous constatons également que la coordonnée b^* double après un temps de rétention de 30 minutes suite à la formation de quinones. Après 1.5 heures de réaction, la valeur de b^* diminue, ce qui nous confirme que la quantité de chromophores diminuent sur la pâte.

4.2.1.2 Effet sur l'indice d'hypo

Après un temps de rétention de 30 minutes, l'indice d'hypo de la pâte diminue de moitié (figure 4.16) puis à 7 après deux heures de réaction. Ces résultats montrent que la délignification à l'acide peracétique ne doit pas être obligatoirement suivi d'une extraction pour extraire la lignine de la pâte comme c'est le cas avec le chlore et le dioxyde de chlore.

Il est intéressant de comparer un contenu en lignine aussi faible à celui d'une pâte kraft de résineux, un kappa de 26 correspond à un indice d'hypo de 5 [8]. Dans les conditions appliquées, notre pâte à haut rendement est devenue une pâte chimique avec une diminution importante du contenu en lignine.

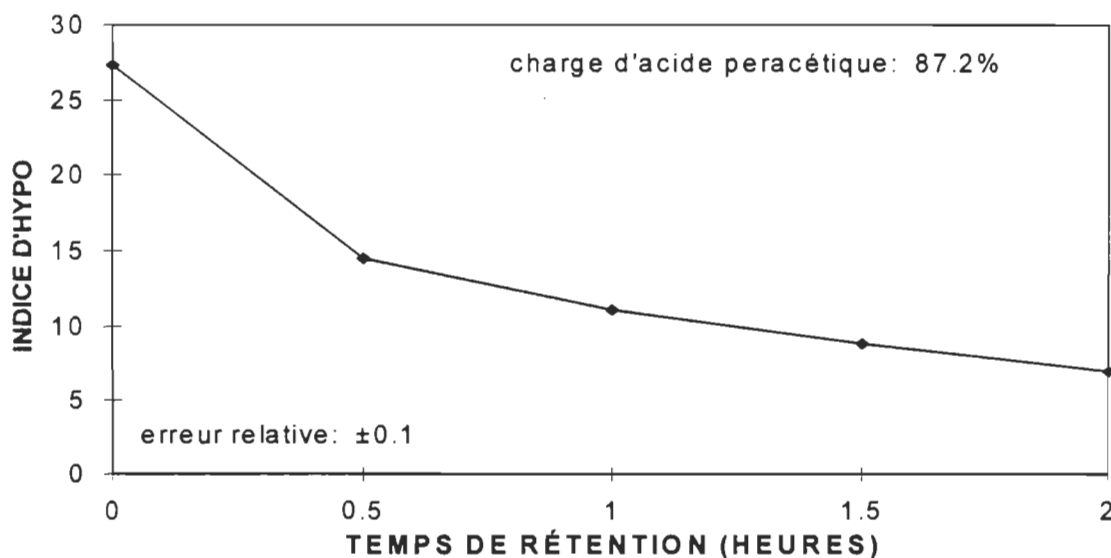


FIGURE 4.16 L'indice d'hypo en fonction du temps de rétention.

4.2.1.3 Effet sur la demande chimique en oxygène

Des demandes chimiques en oxygène entre 3900 et 4900 kg/t ont été obtenues (figure 4.17) lors de nos essais avec un pH de 1.2. En se basant sur des travaux antérieurs [9, 27], nous avons constaté que l'hydrolyse de la cellulose qui se produit à un pH inférieur à 2 réduisait notre rendement. L'importante présence d'acides carboxyliques (produits de la réaction de l'acide peracétique et de la lignine), d'acide acétique (produit de la réaction d'oxydation du Pa et présent dans la solution à l'équilibre) et d'acide peracétique résiduel expliquent l'obtention des résultats de DCO très élevés. Les figures 4.16 et 4.17 montrent que la DCO est fortement liée à l'indice d'hypo, l'élimination de la lignine qui augmente avec le temps se reflète sur la DCO.

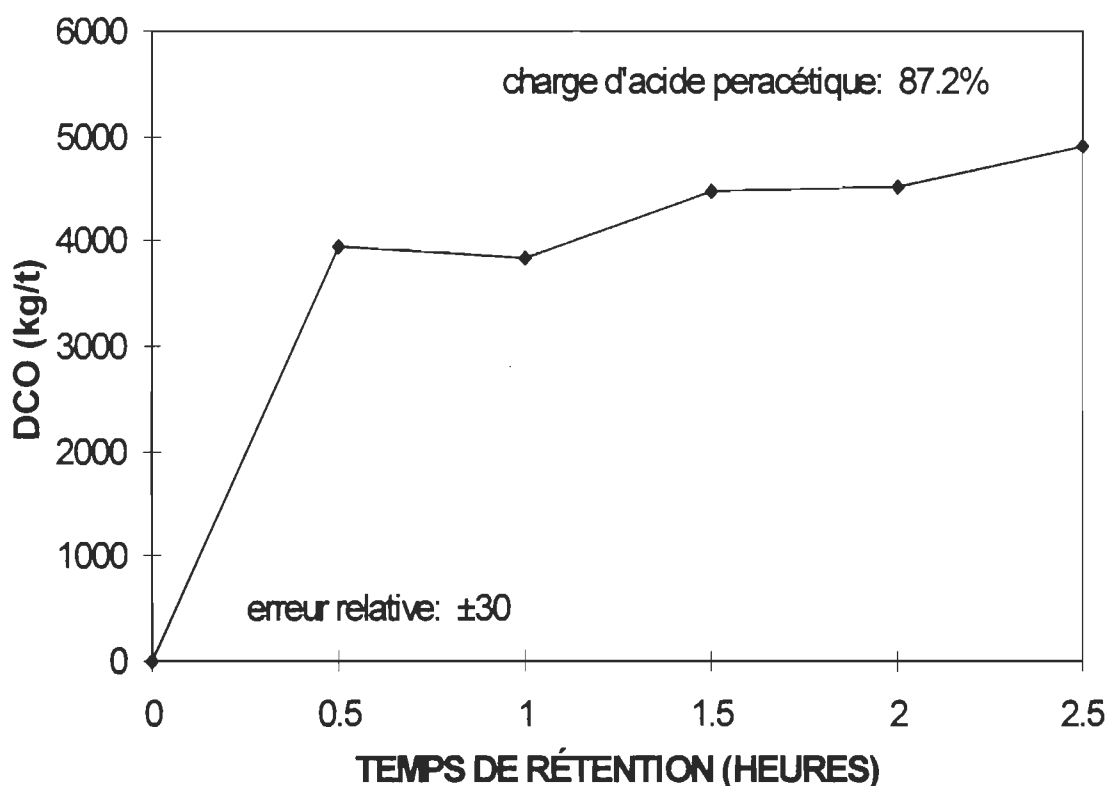


FIGURE 4.17 Demande chimique en oxygène en fonction du temps de rétention.

4.2.2 Élimination de la lignine avec 87.2% Pa suivi par un blanchiment au peroxyde

Suite à nos résultats, nous avons appliqué les mêmes conditions à deux temps de rétention (1 et 2.5 heures) suivi par un blanchiment au peroxyde. L'objectif recherché pour une séquence à deux stades est l'obtention des niveaux de blancheur supérieurs à 82%. Les conditions de ces essais sont présentées à la figure 4.18.

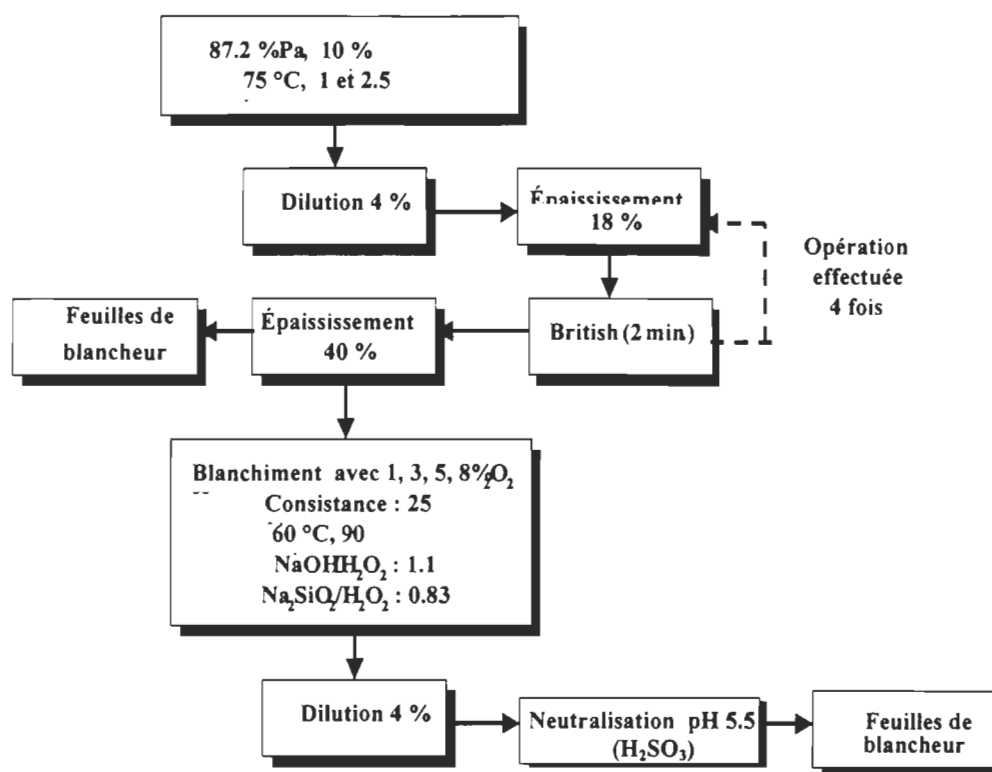


FIGURE 4.18 Schéma du traitement de la pâte avec 87.2% de Pa suivi par un blanchiment au peroxyde

4.2.2.1 Effet sur le niveau de blancheur

Les résultats obtenus montrent que le niveau de blancheur ISO augmente avec la charge en peroxyde d'hydrogène (figure 4.19). La pâte dont la lignine a été oxydée avec une charge élevée d'acide peracétique est plus difficile à blanchir qu'une pâte thermomécanique sans traitement à l'acide peracétique. À 3 et 5% H₂O₂, la pâte qui a le contenu en lignine plus

faible (87.2% Pa (2.5 hres)), nous permet d'obtenir des niveaux de blancheur plus élevés. La coordonnée b^* diminue avec l'augmentation de la charge de peroxyde. Lors du traitement à 87.2% de Pa, il y a une quantité importante de lignine qui est éliminée de la pâte, cependant, il y a encore une concentration élevée de chromophores qui maintient la teinte jaune à la pâte. L'étape de blanchiment au peroxyde modifie ces structures présentes dans la pâte et se reflète par une teinte jaune plus faible. Ces résultats montrent aussi que malgré le traitement à l'acide peracétique, le peroxyde modifie efficacement ces derniers. Les feuilles de blancheur formées avaient un aspect plastique. Ceci nous confirme que la cellulose a subi une sévère attaque du Pa avec une concentration aussi élevée et un pH aussi bas. On suppose que les groupements OH présents sur la cellulose ont été transformés en cétones. Dans l'étape de blanchiment au peroxyde, les cétones situées sur la cellulose ont été dégradées. Nous avons observé que les pH finaux des blanchiments au peroxyde après un traitement à l'acide peracétique sont inférieurs à une pâte sans traitement (tableau 4.3). L'étape au peroxyde alcalin fait gonfler la fibre et l'acide peracétique présent à l'intérieur est libéré. Ce phénomène abaisse ainsi le pH auquel se déroule le blanchiment et diminue l'efficacité de blanchiment.

TABLEAU 4.3 pH finaux des blanchiments au peroxyde.

| | Pâte non traitée avec le Pa | Pâte traitée avec 87.2% de Pa (1 hre) | Pâte traitée avec 87.2% de Pa (2.5 hres) |
|----------------------------------|--------------------------------|--|---|
| 1% H ₂ O ₂ | 8.6 | 5.1 | 5.2 |
| 3% H ₂ O ₂ | 10.0 | 6.8 | 6.9 |
| 5% H ₂ O ₂ | 11.6 | 7.9 | 8.8 |
| 8% H ₂ O ₂ | 11.3 | 9.9 | 10.6 |

Dans la deuxième partie de ce projet, l'élimination de la lignine par l'acide peracétique avec une charge de 87.2% a diminué la blancheur de 14.7 points et l'indice d'hypo de 48% après 30 minutes de réaction avec la pâte. Un temps de rétention de 2 heures réduit l'indice

d'hypo à 7, par contre la demande chimique en oxygène est très élevée. La pâte dont la lignine a été oxydée avec une charge élevée d'acide peracétique est plus difficile à blanchir qu'une pâte thermomécanique sans traitement à l'acide peracétique.

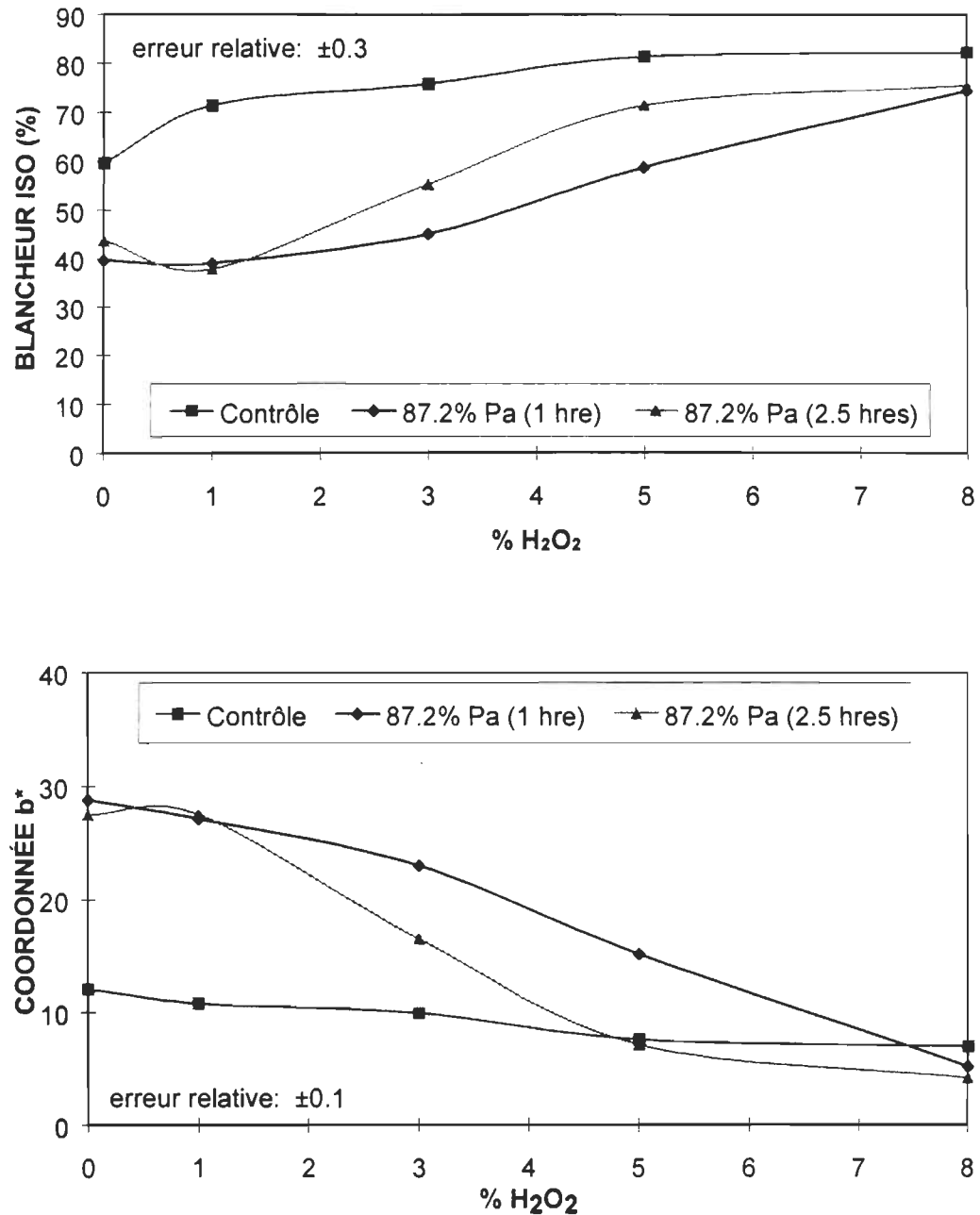


FIGURE 4.19 Blancheur ISO et coordonnée b* en fonction de la charge de peroxyde.

4.2.3 Élimination de la lignine avec 10.9% d'acide peracétique en variant le temps de rétention

Dans la section 4.2.1, nous avons étudié les effets d'une charge élevée d'acide peracétique en milieu acide sur une pâte thermomécanique (blancheur ISO, coordonnée b^* , indice d'hypo, DCO). La quantité de lignine solubilisée de même que la quantité de chromophores formés ont été importantes avec une demande chimique en oxygène très élevée. Dans la présente section, des essais d'élimination de la lignine de la pâte thermomécanique ont été effectués avec une charge plus faible d'acide peracétique. L'objectif poursuivi est d'effectuer une délignification plus douce afin d'obtenir des résultats de DCO plus faibles. Les impacts sur la blancheur ISO, l'indice d'hypo, la demande chimique en oxygène et les coefficients d'absorption, de diffusion, l'opacité et l'absorption U.V. ont été déterminés. Les conditions et les manipulations entourant ces expériences sont illustrées à la figure 4.20.

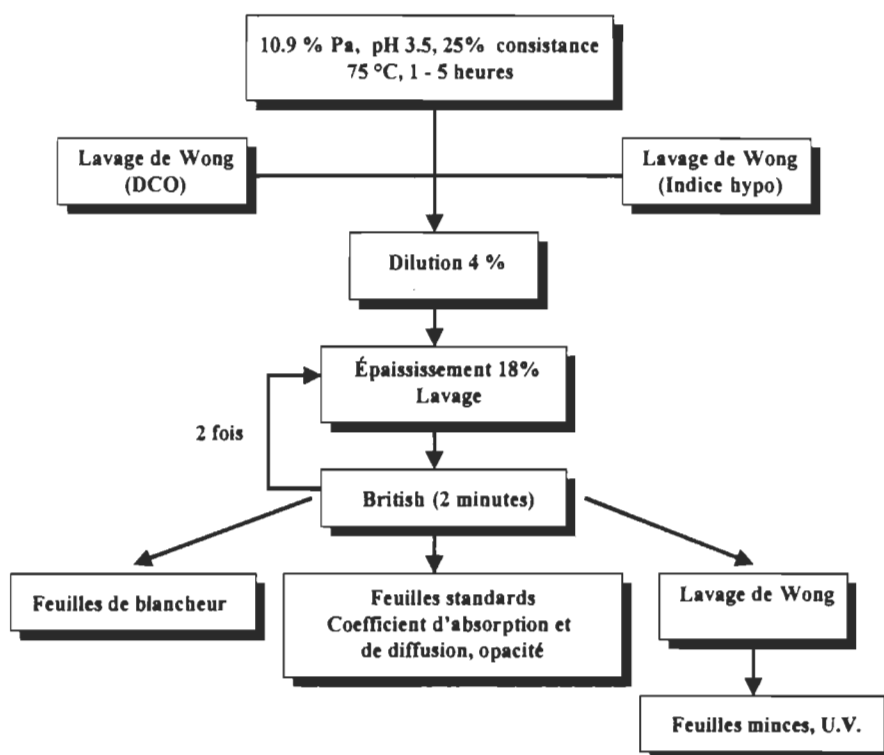


FIGURE 4.20 Schéma du traitement de la pâte avec 10.9% de Pa.

4.2.3.1 Effet sur le niveau de blancheur ISO et la coordonnée b^*

Les résultats de blancheur obtenus sont similaires à la blancheur de la pâte écrue (figure 4.21) pour une élimination de la lignine à faible charge. Une charge de 10.9% de Pa à pH 3.5 affecte moins la blancheur qu'une charge de 87.2% car la formation de chromophores est moins grande. À une concentration de 10.9% en Pa, il y a formation de chromophores puisque les valeurs de b^* sont supérieures à celle de la pâte écrue mais moins que le traitement avec 87.2% de Pa.

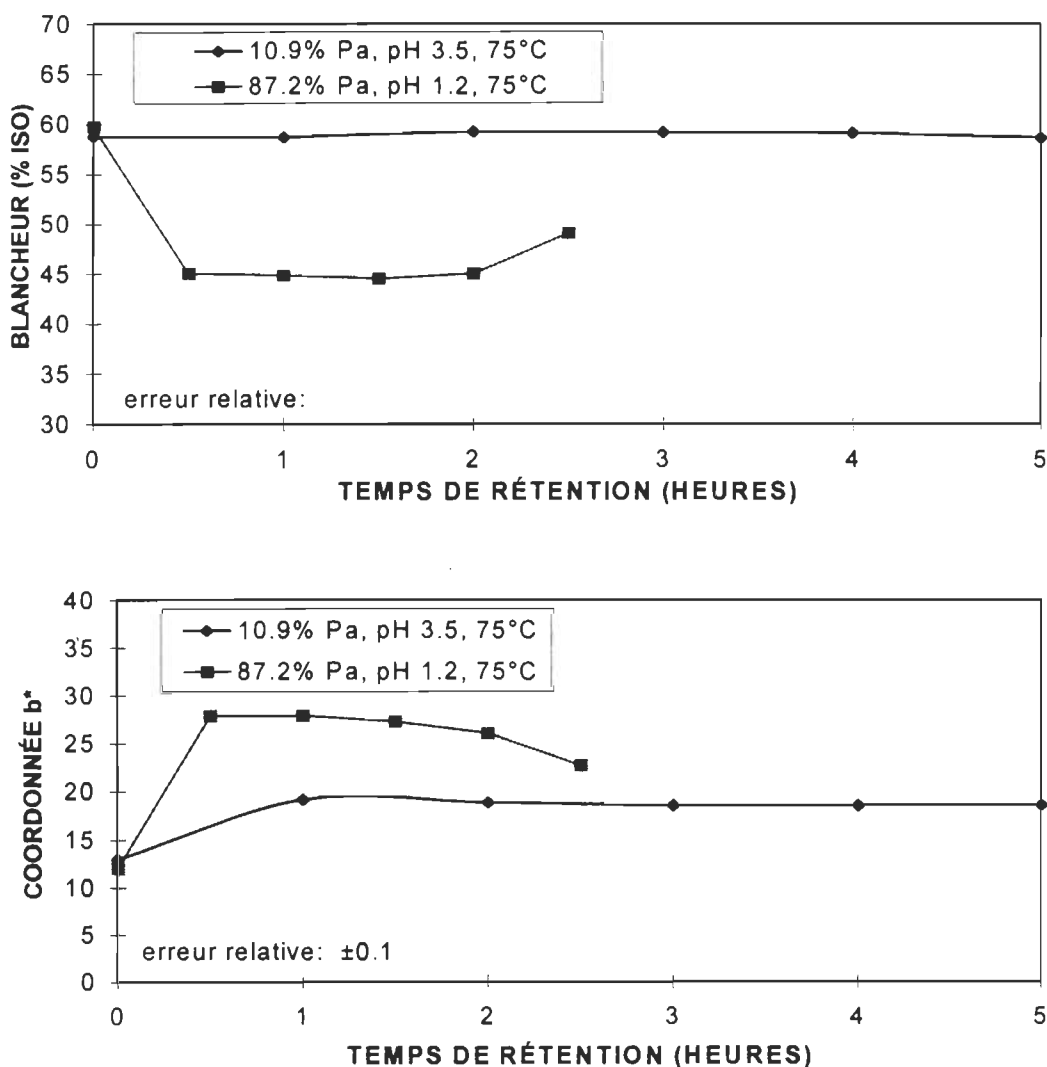


FIGURE 4.21 Blancheur ISO et coordonnée b^* en fonction du temps de rétention.

4.2.3.2 Effet sur l'indice d'hypo

L'indice d'hypo décroît très lentement avec le temps (figure 4.22) avec l'application d'une charge de 10.9% en Pa. Après 5 heures, l'indice d'hypo diminue de 18%. Les résultats obtenus montrent que l'élimination de la lignine est moins drastique à une concentration de 10.9 qu'à 87.2% de Pa.

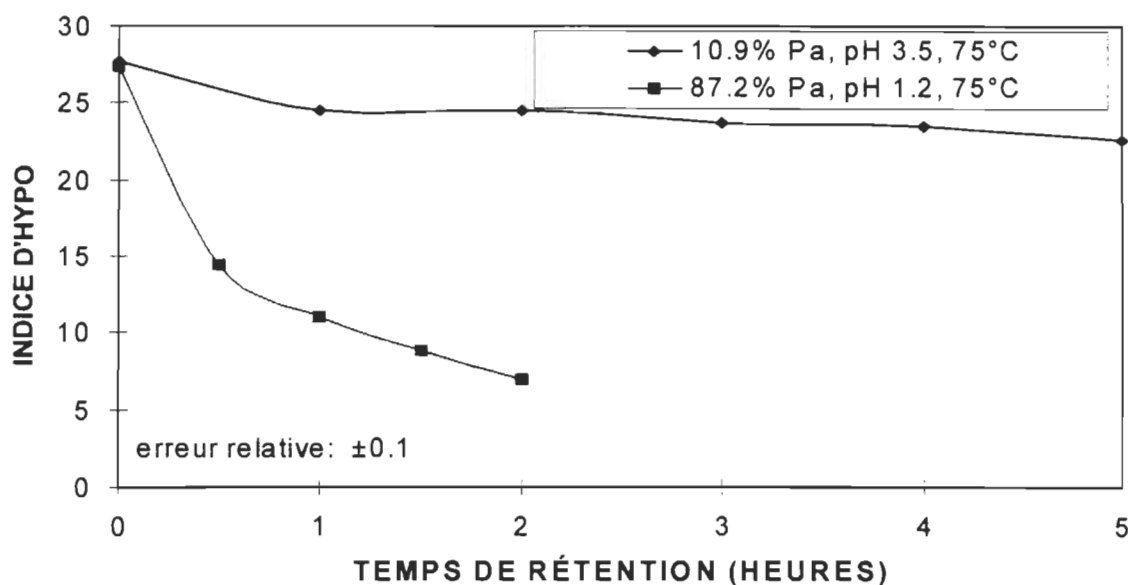


FIGURE 4.22 Indice d'hypo en fonction du temps de rétention.

4.2.3.3 Effet sur la demande chimique en oxygène

La figure 4.23 illustre l'effet de l'acide peracétique sur la DCO. Avec 10.9% Pa et un temps de rétention de 1 heure la DCO est de 419 kg/t comparativement à 3834 kg/t pour 87.2% de Pa. L'effluent contient beaucoup moins d'acides carboxyliques (produits de la réaction de l'acide peracétique et de la lignine), d'acide acétique (produit de la réaction d'oxydation du Pa et présent dans la solution à l'équilibre) et d'acide peracétique résiduel. En se basant sur des travaux antérieurs [27], nous avons constaté que l'ajustement du pH de

la solution avec du NaOH diminue l'attaque des sucres/glucides sans réduire la facilité l'enlèvement de la lignine.

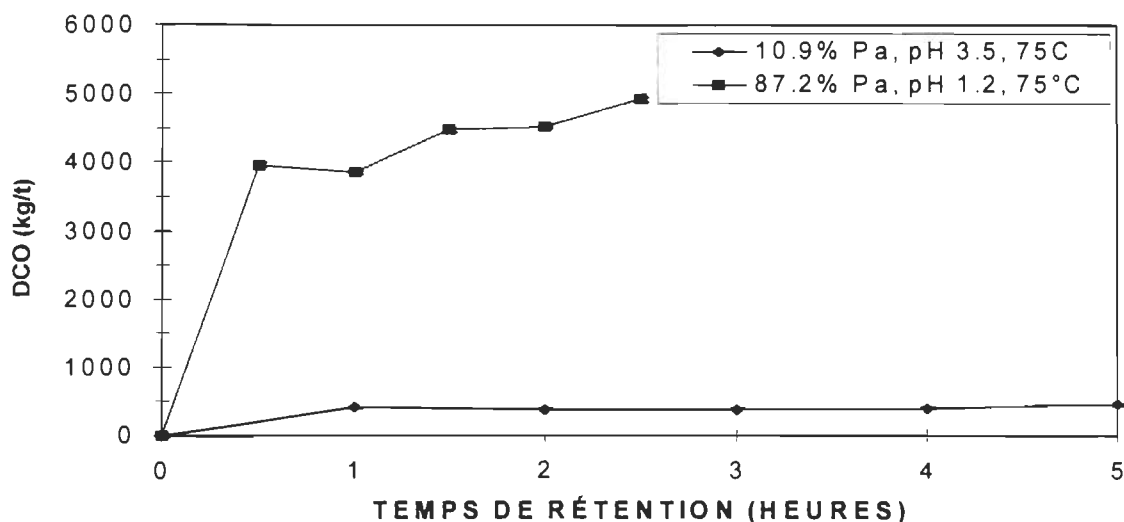


FIGURE 4.23 Demande chimique en oxygène en fonction du temps de rétention.

4.2.3.4 Effet sur les coefficients d'absorption, de diffusion et l'opacité

Le coefficient d'absorption est proportionnel à la concentration de groupements chromophores [48, 52, 54]. L'acide peracétique étant un agent de délignification, il réduit la concentration des chromophores présents dans la pâte (figure 4.24) ce qui a pour effet de diminuer le coefficient d'absorption. Ce coefficient ne change pas avec l'augmentation du temps de rétention.

À une blancheur constante, Steiner [55] a montré qu'une diminution du coefficient d'absorption entraîne une diminution du coefficient de diffusion. Cette tendance a également été observée lors de notre traitement à l'acide peracétique (figure 4.24). L'opacité de la pâte est réduite avec l'élimination de la lignine. Ce comportement est le résultat de l'effet combiné du Pa sur les coefficients d'absorption et de diffusion.

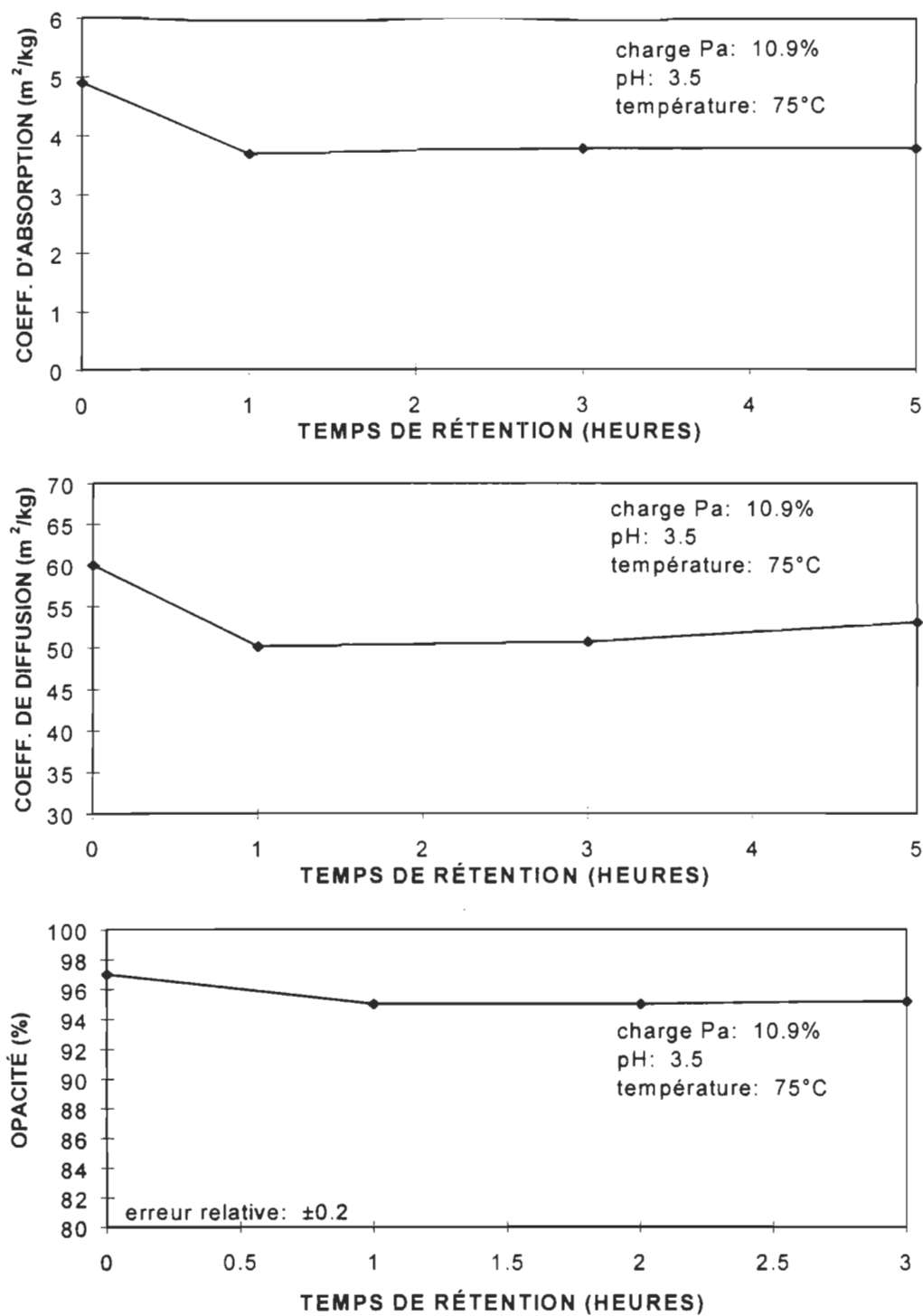


FIGURE 4.24 Coefficients d'absorption, de diffusion et opacité en fonction du temps de rétention.

4.2.3.5 Effet sur l'absorption U.V.

Nous pouvons constater à la figure 4.25 qu'il y a une diminution importante de la bande à 350 nm, cette bande est associée aux structures de type aldéhyde aromatique (coniféralaldéhyde). Les conditions utilisées étaient : une concentration de 10.9% Pa, un pH initial de 3.5, une température de 75°C et une consistance de 25%. Les valeurs de Δk sont similaires dans leur ordre de diminution T1 ($75 \pm 0.5 \text{ m}^2/\text{kg}$) > T5 ($74 \pm 0.5 \text{ m}^2/\text{kg}$) > T3 ($73 \pm 0.5 \text{ m}^2/\text{kg}$). Entre 370 et 700 nm, il n'y a aucune différence significative entre T1, T3 et T5.

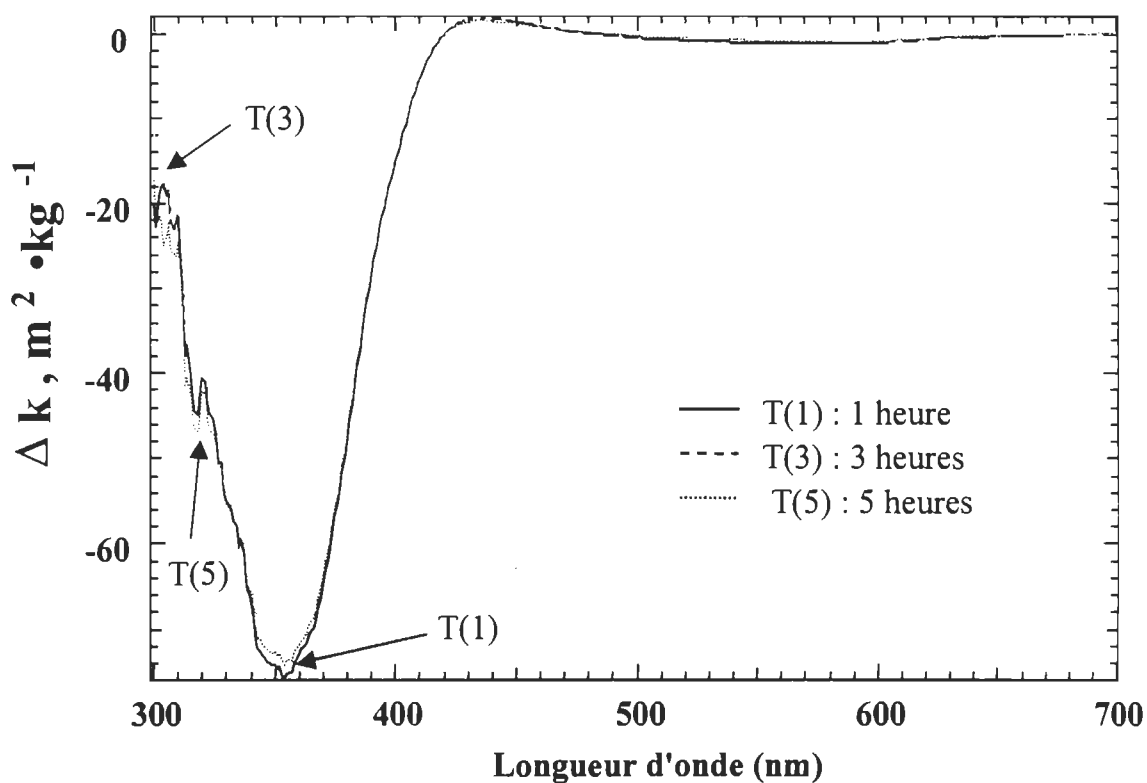


FIGURE 4.25 Spectre du coefficient d'absorption de la lumière.

La diminution dans la région 500 à 630 nm n'est qu'une illusion. En fait, il y a une diminution sur toute l'étendue du spectre. Ce qu'il y a de surprenant, c'est l'augmentation de la bande située à 435 nm. Il s'agit de quinones produites par l'oxydation parallèle de structures du type guaïacyles (figure 4.26).

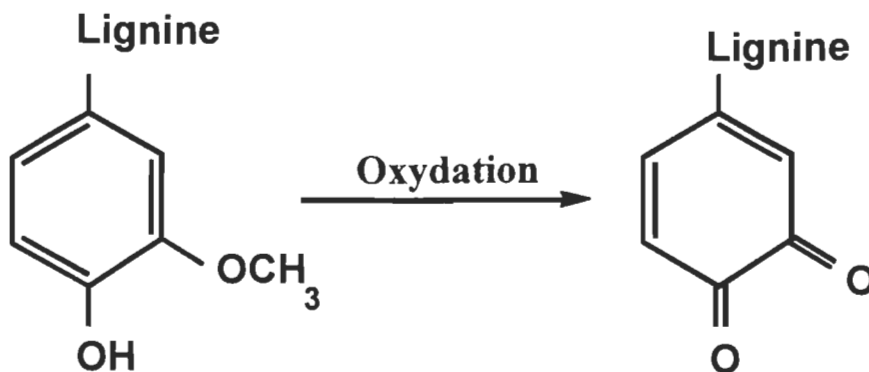


FIGURE 4.26 Réaction d'oxydation d'une structure guaiacyle

Les o-quinones absorbent à 420 nm, par contre en conjugaison, elles absorbent à 430 nm. Li et coll. [3] ont montré que de nouvelles structures chromophoriques étaient formées dans des conditions acides menant ainsi à des niveaux de blancheur plus bas.

En résumé, une faible charge d'acide peracétique (10.9%) à pH acide affecte peu la blancheur, diminue l'indice d'hypo et la DCO est de 469 kg/t après 5 heures. Les coefficients d'absorption, de diffusion et l'opacité décroissent avec un traitement au Pa mais ils sont stables dans le temps. Sur le spectre de différence, il y a une diminution importante à 350 nm, cette bande est associée aux structures de type aldéhyde aromatique. Il y aussi des quinones (435 nm) produites par l'oxydation parallèle des structures de type guaiacyles.

4.2.4 Variation de la température et du temps de rétention durant l'élimination de la lignine à faible charge de Pa

En maintenant notre objectif de l'élimination de la lignine afin d'augmenter le maximum de blancheur ISO d'une pâte mécanique. Des essais ont été effectués en variant la température et le temps de rétention pour des charges faibles de Pa à pH 3.5. La blancheur ISO, l'indice d'hypo et la demande chimique en oxygène ont été évalués.

4.2.4.1 Effet sur le niveau de blancheur ISO et la coordonnée b^*

À 75°C, les résultats obtenus pour le niveau de blancheur sont similaires à la pâte écrue à tous les temps de rétention (figure 4.27). Cependant à 85°C, la blancheur de la pâte décroît avec l'augmentation du temps de rétention. Pour un même temps de rétention (1 hre), l'augmentation de la température par intervalle de 10°C fait diminuer la blancheur par incrément de deux points. La formation de groupements de chromophores s'intensifie donc avec l'augmentation de la température et du temps de réaction. À 85 °C, les coordonnées b^* dans tous les cas sont supérieures à la pâte écrue, par contre, à 75°C, la teinte jaune est moins élevée qu'à une température de 85°C, ce résultat est attribuable à la formation moindre de quinones.

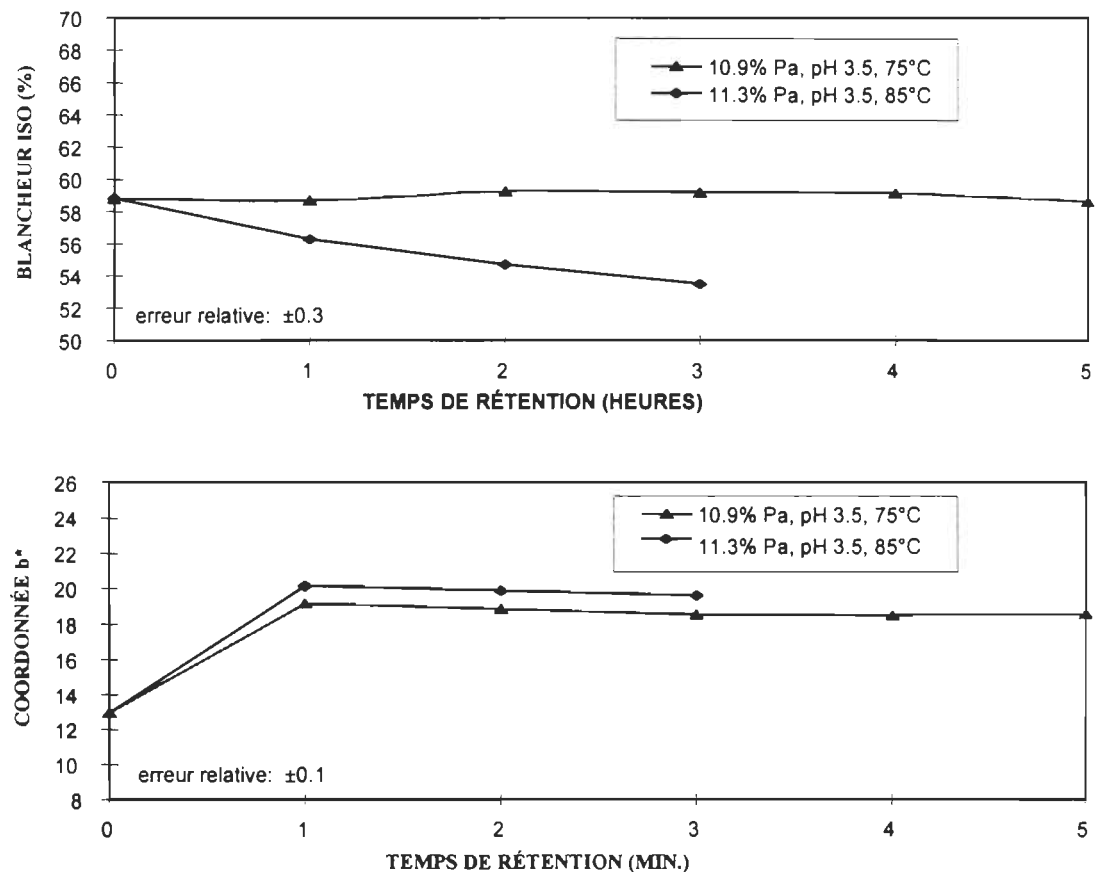


FIGURE 4.27 Influence de la température sur la blancheur ISO et la coordonnée b^* .

4.2.4.2 Effet sur l'indice d'hypo

Après 1 heure de temps de rétention, les indices d'hypo est plus faible à 85°C qu'à 75°C (figure 4.28). À une température de 85°C, l'indice d'hypo en fonction du temps atteint un palier après une heure de temps de rétention. Après trois heures de réaction, l'indice hypo pour toutes les températures étudiées est équivalent.

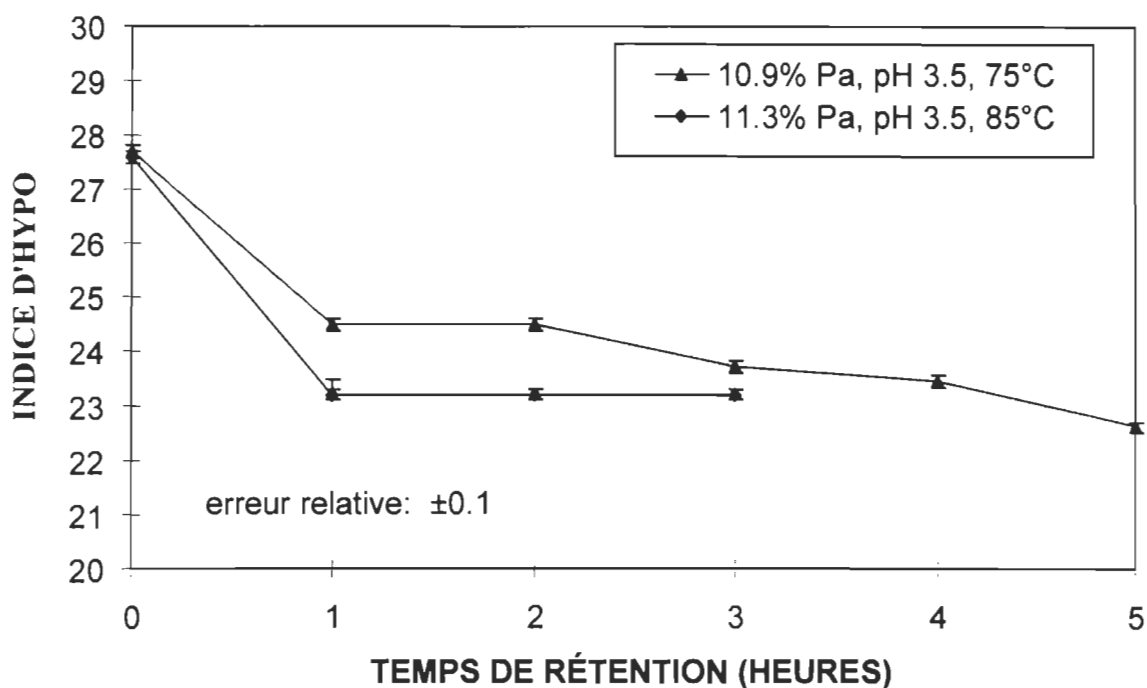


FIGURE 4.28 Influence de la température sur l'indice d'hypo.

4.2.4.3 Effet sur la demande chimique en oxygène

Après 3 heures de temps de rétention, la DCO augmente en conformité avec la diminution de l'indice d'hypo (figure 4.29). Comme la dégradation de la lignine est moindre, la DCO est moins élevée à 75°C qu'à 85°C. La forte augmentation de la DCO à 85°C, ne s'explique pas par une solubilisation plus grande de la lignine car les indices d'hypo à 1, 2 et 3 heures sont identiques. Cette hausse est attribuable à une solubilisation du matériel cellulosique.

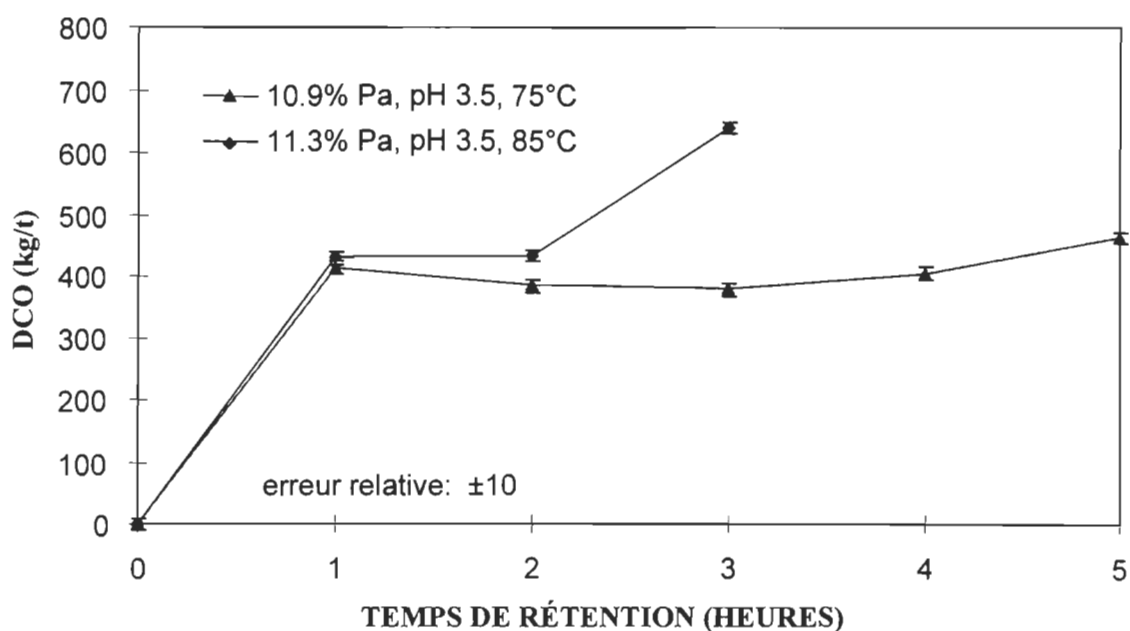


FIGURE 4.29 Influence de la température sur la demande chimique en oxygène.

Tous les résultats analysés dans cette section, nous permettent de déterminer de meilleures conditions de délignification pour une pâte thermomécanique (75°C, 3 heures de rétention). Avec ces conditions, la perte de blancheur et la demande chimique en oxygène sont faibles pour la quantité de lignine solubilisée.

La majeure partie des résultats analysés jusqu'à présent sont regroupés aux figures 4.30, 4.31 et 4.32 afin d'obtenir une vue d'ensemble de tous les essais. La figure 4.30 montre que les coordonnées b^* sont plus faibles à des hauts niveaux de blancheur obtenus avec l'acide peracétique en conditions alcalines. La blancheur augmente avec l'augmentation de la charge de Pa. Des charges de 5 et 8% sont nécessaires pour diminuer la coordonnée b^* inférieure à la pâte écrue. Les traitements à faible charge de Pa (~11%) en milieu acide donne des résultats de blancheur inférieurs ou équivalents à la pâte écrue et des valeurs de b^* entre 18 et 22 supérieures à la pâte écrue. Dans ces conditions, l'augmentation de la température diminue la blancheur et augmente la coordonnée b^* . Par contre à 85°C et à 11.3% de Pa, la blancheur et la valeur b^* diminuent avec l'augmentation du temps de ré-

tention. En tenant compte de l'erreur relative de la coordonnée b^* , cette diminution n'est pas considérable. On remarque une exception, les charges de 1 à 8% de Pa à pH 3.5 montrent des résultats de blancheur supérieurs à la pâte écrue suite à la neutralisation à pH 5.5. Le Pa résiduel agit comme agent de blanchiment à ce pH. Toujours à pH acide, l'augmentation de la charge de l'acide peracétique engendre une diminution plus grande de la blancheur et une augmentation de b^* . La figure 4.31 montre que la blancheur ISO diminue avec la diminution de l'indice d'hypo. Ce phénomène s'explique par le fait que le Pa agit comme agent de blanchiment à pH alcalin donnant lieu à une très légère diminution de l'indice d'hypo mais une augmentation en blancheur. En milieu acide, l'acide peracétique agit comme agent délignifiant en diminuant le contenu en lignine. Entre 1 et 8% Pa, l'enlèvement de la lignine est très faible, l'élimination de la lignine d'une pâte thermomécanique nécessite donc une grande quantité de Pa. Cependant, l'acide peracétique dans des conditions acides forme des quinones sur la lignine. La concentration en chromophores augmente avec l'augmentation de la charge de Pa diminuant ainsi la blancheur. Aux conditions suivantes : 8% de Pa, une température de 70°C, 120 minutes et 10.9% de Pa, 75°C, 60 et 120 minutes, les résultats de blancheur et d'indice d'hypo sont similaires. À une concentration de 8% en Pa, à 70°C, à 120 minutes et à pH 3.5, l'effet sur la blancheur est moins néfaste que les conditions à 8% de Pa, à 75°C, à 150 minutes et à pH 2.8. Ceci démontre que les augmentations de temps et de température affectent beaucoup la blancheur ISO. La figure 4.32 montre que la demande chimique en oxygène croît avec l'augmentation de la charge de l'acide peracétique. La présence d'acides carboxyliques (produits de la réaction de l'acide peracétique et de la lignine), d'acide acétique (produit de la réaction d'oxydation du Pa et présent dans la solution à l'équilibre) et d'acide peracétique résiduel croît avec l'augmentation de la charge de Pa donc se reflète sur la DCO. Les charges entre 1 et 8% de Pa produisent une DCO entre 50 et 300 kg/t, une charge de 11% en Pa accroît la DCO à 400-600 kg/t et une charge très élevée (87.2%), la DCO atteint 3800-5000 kg/t. À charge constante de Pa, la DCO subit une hausse avec l'augmentation du temps de rétention en maintenant une blancheur stable. À charge très élevée de Pa (temps de rétention de 150

min.), il y a une hausse du niveau de blancheur mais également une accroissement de la DCO suite à l'augmentation de la quantité de lignine dégradée (indice d'hypo plus faible).

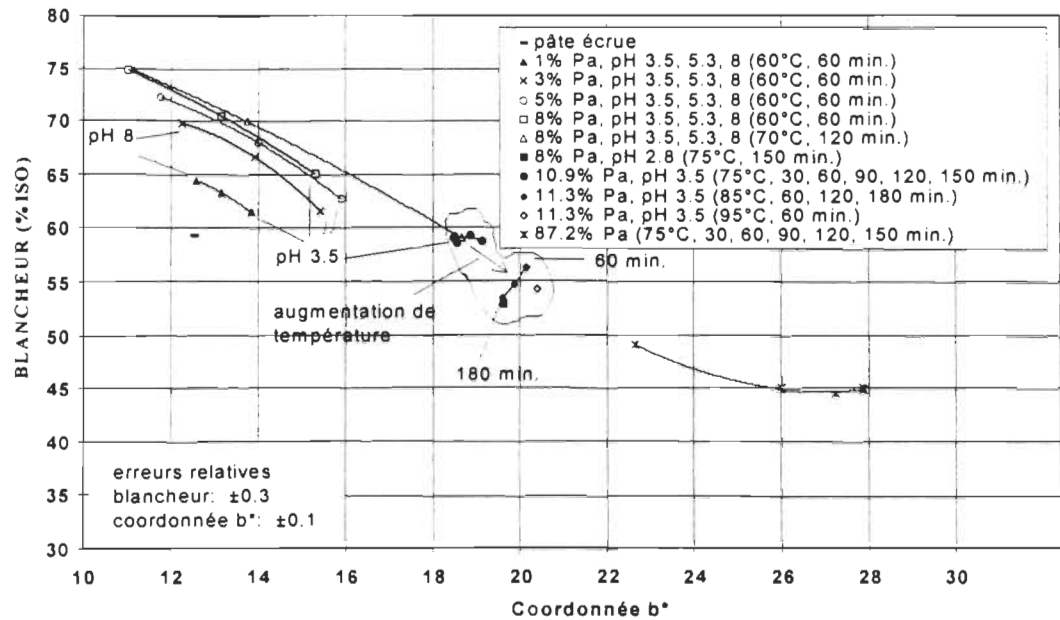


FIGURE 4.30 Blancheur ISO en fonction de la coordonnée b*.

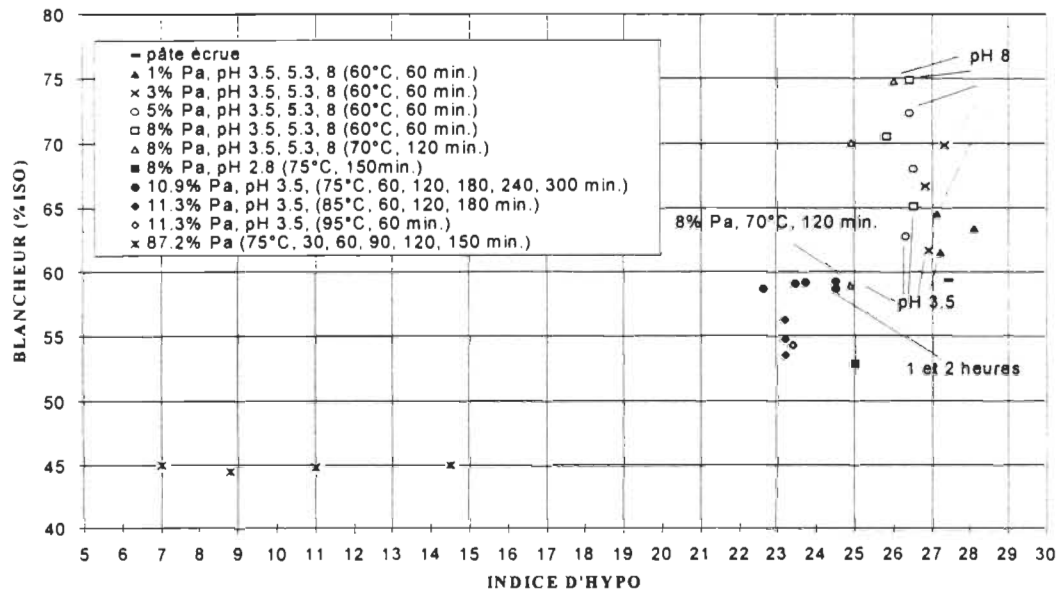


FIGURE 4.31 Blancheur ISO en fonction de l'indice d'hypo.

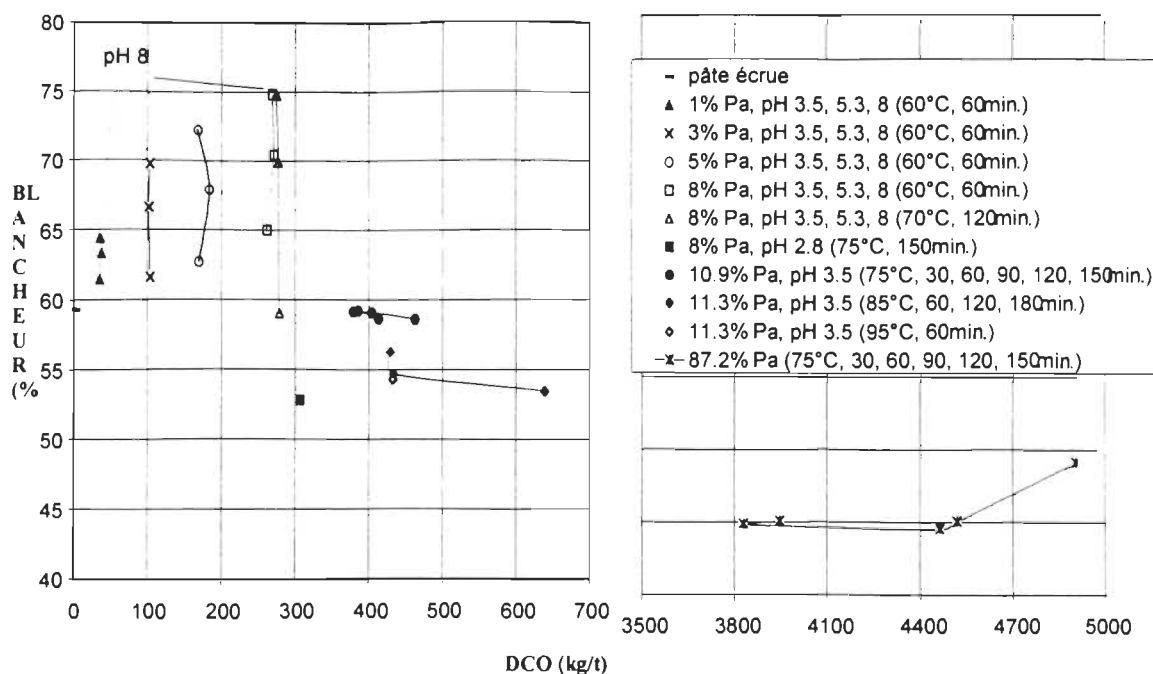


FIGURE 4.32 Blancheur ISO en fonction de la demande chimique en oxygène.

4.2.5 Élimination de la lignine avec 11.3%Pa suivi d'un blanchiment avec le Pa résiduel et d'un blanchiment au peroxyde

En 1966, Stevens et Marton [11] ont traité une pâte de meule avec de l'acide peracétique à pH 3.5 pour en améliorer les propriétés physiques. À ce pH, la vitesse de réaction de l'acide peracétique est très lente, un résiduel de 50% a été déterminé.

Pour utiliser plus efficacement le Pa, le pH de la pâte a été ajusté entre 7 et 8 après la délignification partielle. Dans ces conditions, l'acide peracétique agit comme agent de blanchiment et la diminution de blancheur perdue au premier stade est alors retrouvée. Une séquence à trois étapes a également été étudiée, la dernière étape étant un peroxyde conventionnel. Les conditions expérimentales sont illustrées à la figure 4.33.

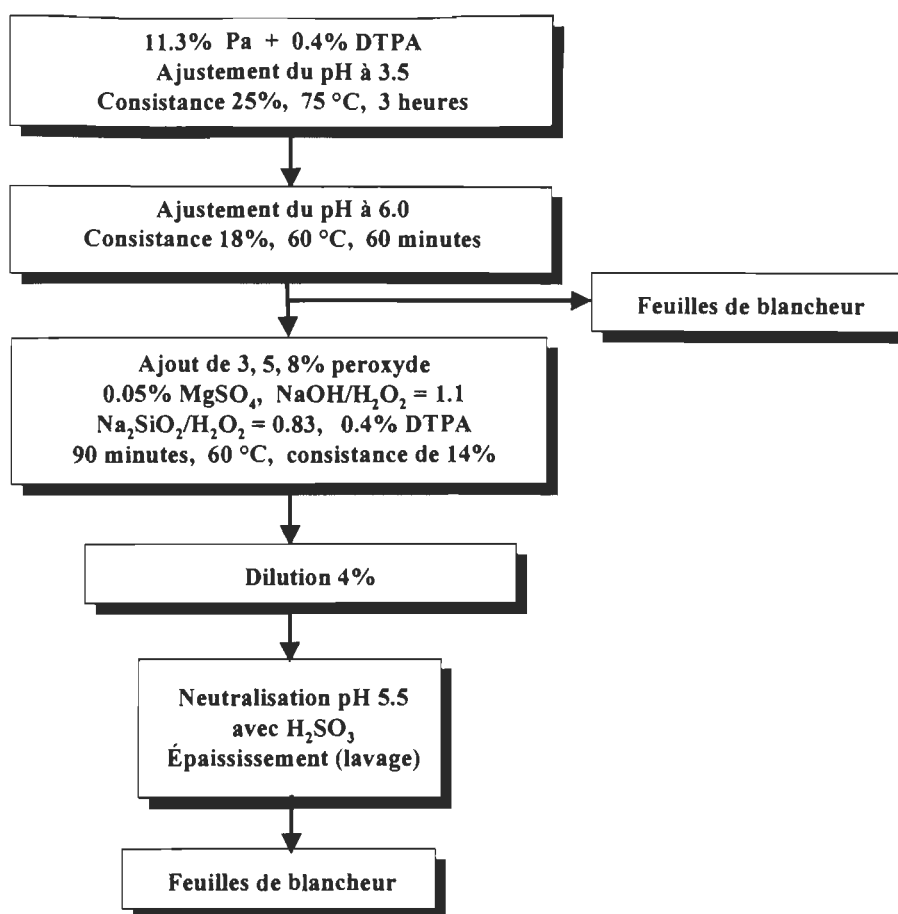


FIGURE 4.33 Schéma du traitement de la pâte avec la séquence (Pa délign./Pa blanch./P).

À la section 4.2.4 , nous avons fait varier la température et le temps de rétention pour déterminer l'élimination de la lignine à faible charge de Pa. Les résultats obtenus, nous ont permis de déterminer que 75°C, 3 heures de rétention sont les meilleures conditions d'une délignification douce de la pâte thermomécanique. On obtient une perte de blancheur et une demande chimique en oxygène faibles pour la quantité de lignine solubilisée. Ces dernières conditions ont été appliquées au premier stade de la séquence (Pa délign./Pa blanch./P). Avant de procéder à la séquence complète, nous avons optimisé le deuxième stade en déterminant le pH, la température et le temps de rétention favorables au stade de blanchiment avec le Pa résiduel.

4.2.5.1 Variation du pH au stade de blanchiment avec le Pa résiduel: effet sur le niveau de blancheur ISO et la coordonnée b*

La blancheur optimale est obtenue entre les pH 5.8 et 6.3 (figure 4.34), en tenant compte de l'erreur relative, les résultats de blancheur sont similaires. À un pH supérieur à 6.3 il se produit du noircissement alcalin et nous assistons à une baisse de blancheur. Pour des pH supérieurs à 8.9, le niveau de blancheur continu à diminuer et devient inférieur à celui obtenu après la première étape.

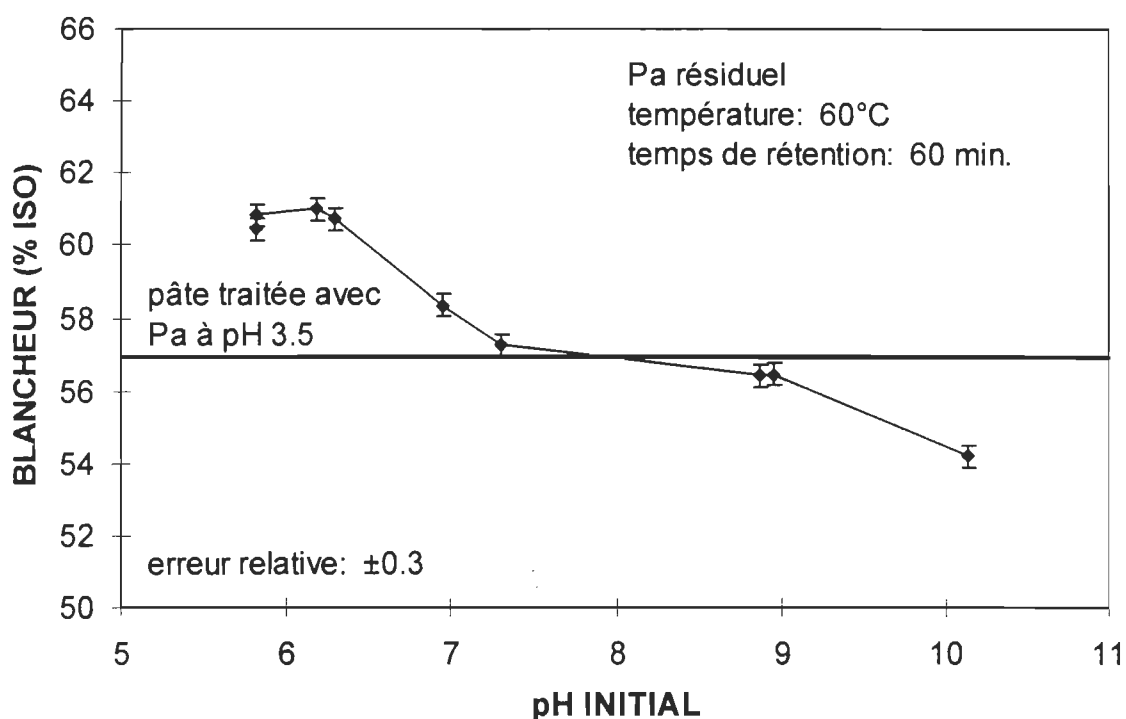


FIGURE 4.34 Influence du pH initial sur la blancheur ISO pour le stade de blanchiment avec le Pa résiduel.

Pour atteindre une blancheur optimale, il faut contrôler le pH initial pour neutraliser les acides formés, la quantité d'hydroxyde nécessaire doit être 24%. Il faut donc neutraliser l'acide acétique de la solution d'équilibre ajoutée au premier stade, l'acide acétique produit lors de la réaction de délignification et les acides carboxyliques (produits de la réaction de l'acide peracétique et de la lignine).

La teinte jaune obtenue la plus faible est à pH 7.3 (figure 4.35) Suite à tous ces résultats, le pH optimal pour le deuxième stade de la séquence a été déterminé à 6.

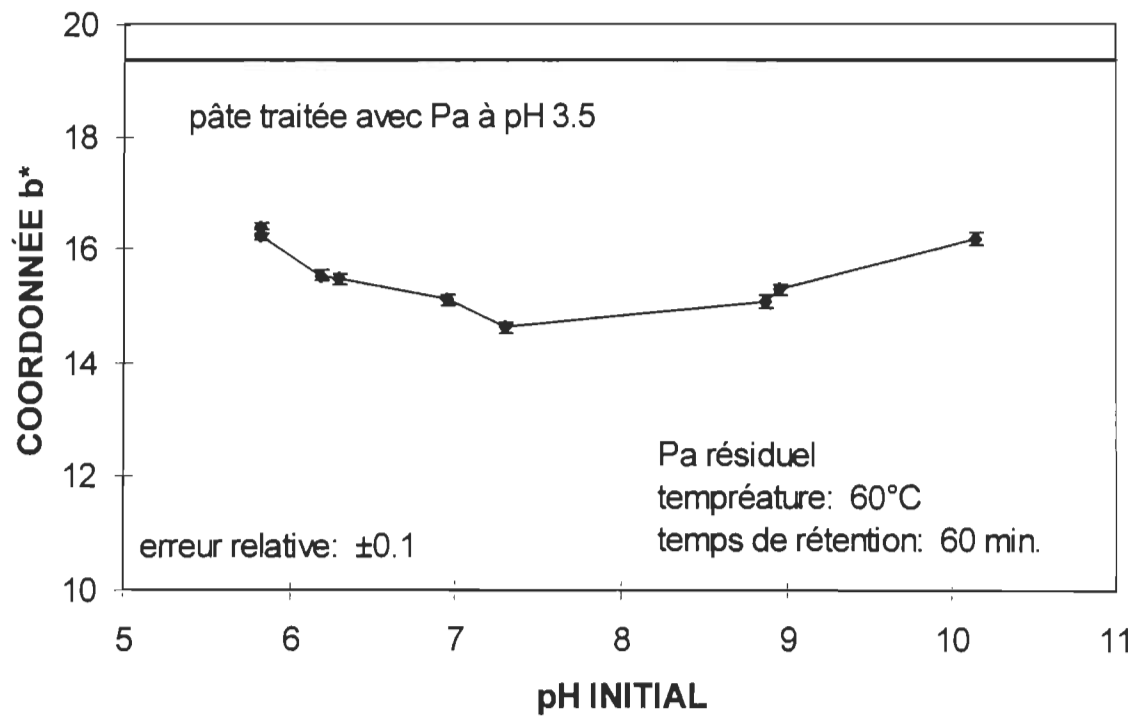


FIGURE 4.35 Influence du pH initial sur la coordonnée b* pour le stade de blanchiment avec le Pa résiduel.

L'ajout de NaOH en deuxième stade permet de blanchir la pâte, ceci démontre bien la présence de Pa résiduel après le premier stade de la séquence (après la délignification). Lorsque le pH est supérieur à 5.5, le Pa oxyde les groupements chromophores de la lignine et subit les réactions de décomposition spontanée et d'hydrolyse. L'acide acétique formé lors de ces deux réactions a pour effet de diminuer le pH dans la pâte.

À pH 8.2, la vitesse de décomposition spontanée est maximale [29]. Dans le cas du Pa résiduel, le Δ pH est faible par rapport à 5% Pa pour le même pH initial (figure 4.36), ce qui nous laisse présager un résiduel en acide peracétique faible.

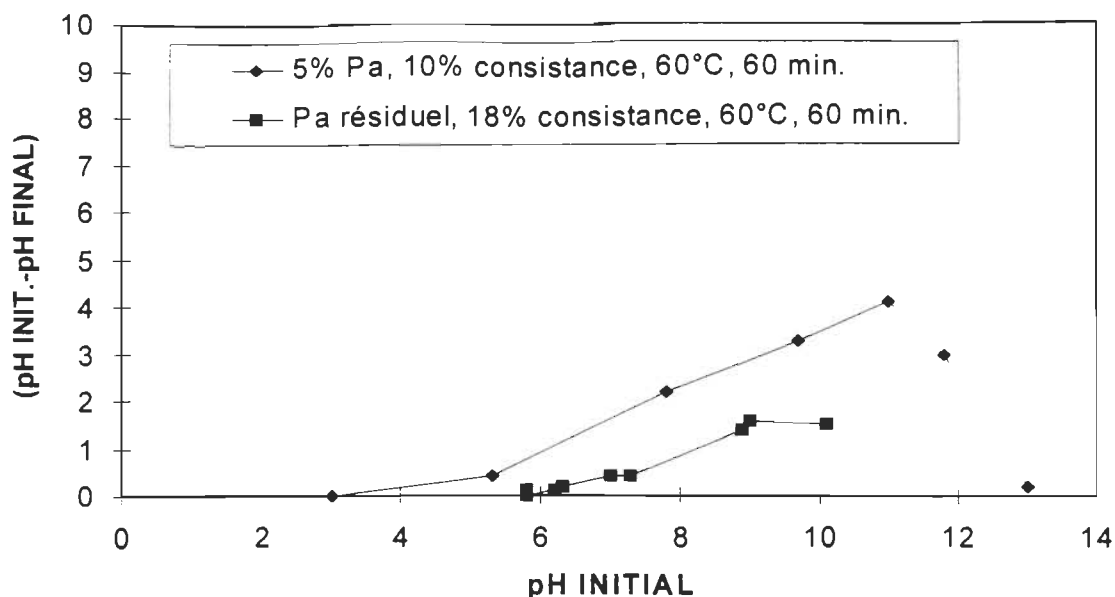


FIGURE 4.36 Delta pH en fonction du pH initial.

4.2.5.2 Variation du temps de rétention et de la température au stade de blanchiment avec le Pa résiduel: effet sur le niveau de blancheur ISO et la coordonnée b^*

Suite à l'optimisation de la charge d'hydroxyde de sodium, l'impact sur la blancheur des variations de température et du temps de rétention a été évalué. La figure 4.37 montre qu'à 60°C les résultats de blancheur sont plus élevées et atteignent un palier après une heure de temps de rétention.

Les valeurs b^* sont très similaires pour tous les températures et temps de rétention. Une température de 60°C et un temps de 60 minutes ont donc été retenus pour effectuer le deuxième stade.

4.2.5.3 La séquence (Pa délign./Pa blanch./P): effets sur le niveau de blancheur ISO et la coordonnée b^*

Le niveau de blancheur ISO obtenu après chaque étape est présentée à la figure 4.38. Suite au stade d'élimination de la lignine, la blancheur a diminué de deux points par rapport à la

pâte écrue. Lors d'un traitement au Pa à pH acide, il y a des quinones produites par l'oxydation parallèle des structures de type guaiacyle, cette formation a pour effet de diminuer la blancheur. Le blanchiment avec le Pa résiduel au deuxième stade nous permet de regagner les points perdus.

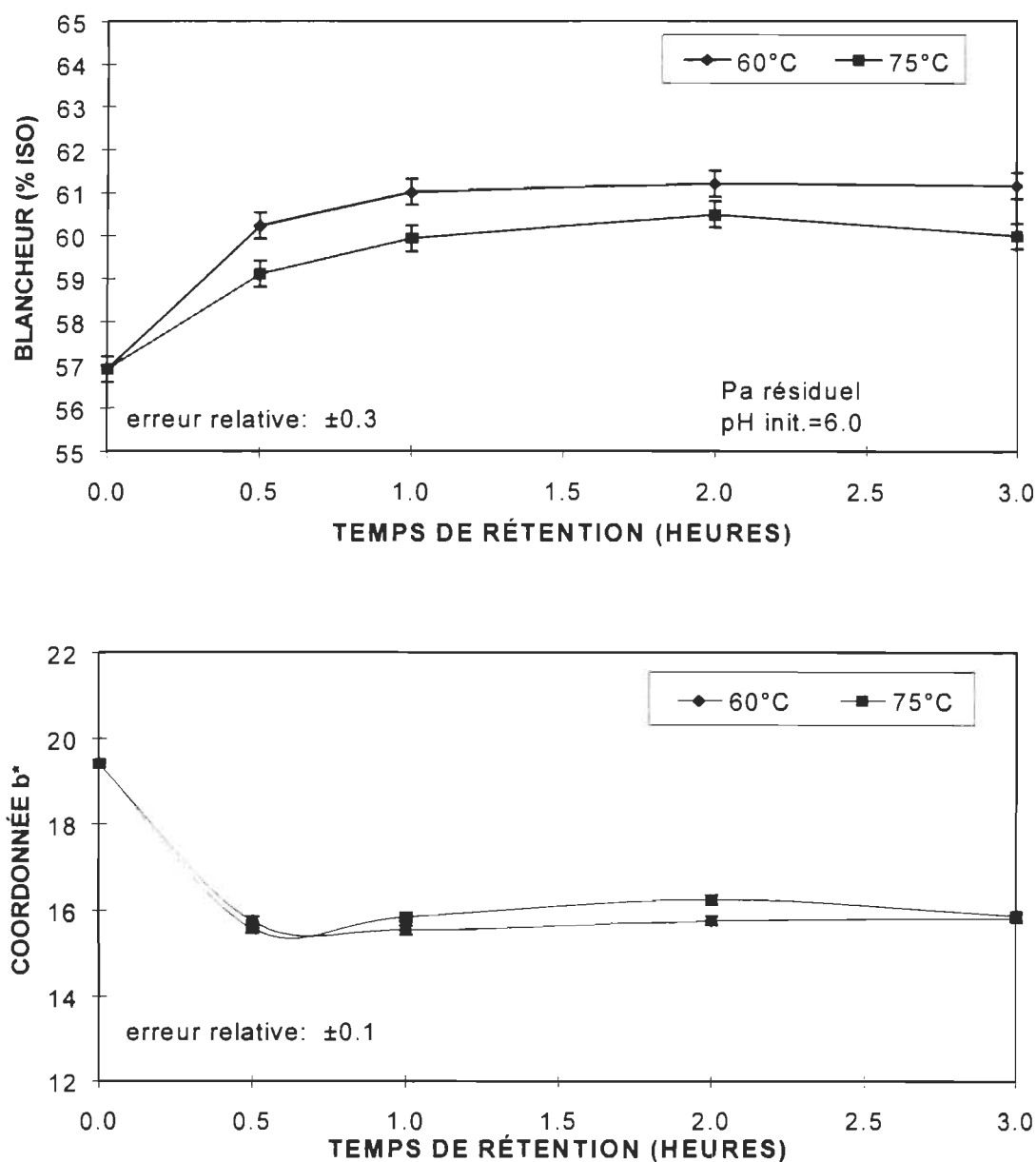


FIGURE 4.37 Influence du temps de rétention et de la température sur la blancheur ISO et la coordonnée b* pour le stade de blanchiment avec le Pa résiduel.

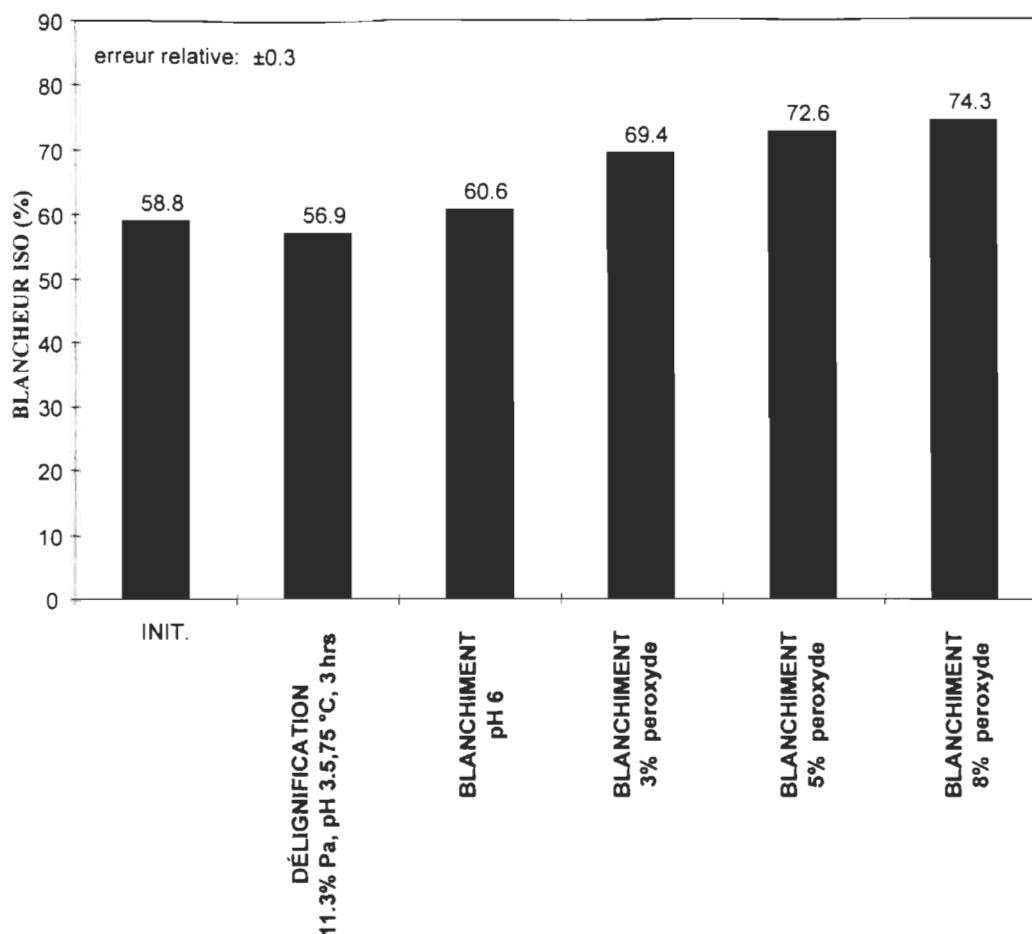


FIGURE 4.38 Les résultats de blancheur ISO obtenus dans la séquence (Pa délign./Pa blanch./P).

Au dernier stade de la séquence, nous avons fait varier la charge de peroxyde, le niveau de blancheur s'accroît avec la charge en peroxyde sans jamais dépasser le niveau de blancheur de la pâte thermomécanique. Le stade d'élimination de la lignine accentue la teinte jaune (b^*) et passe de 13.0 (pâte écrue) à 19.4 (figure 4.39). Le stade de blanchiment avec l'acide peracétique résiduel diminue cette teinte mais elle demeure supérieure à celle de la pâte écrue. La variation de la charge de peroxyde au troisième stade de la séquence montre qu'à partir de 3% les valeurs de b^* sont inférieures à 13.0 (pâte écrue). Lorsqu'un stade au Pa précède un stade de peroxyde comme dans la séquence (Pa délign./Pa blanch./P), les pH initiaux au stade P sont inférieurs à ceux d'un blanchiment conventionnel (tableau 4.4).

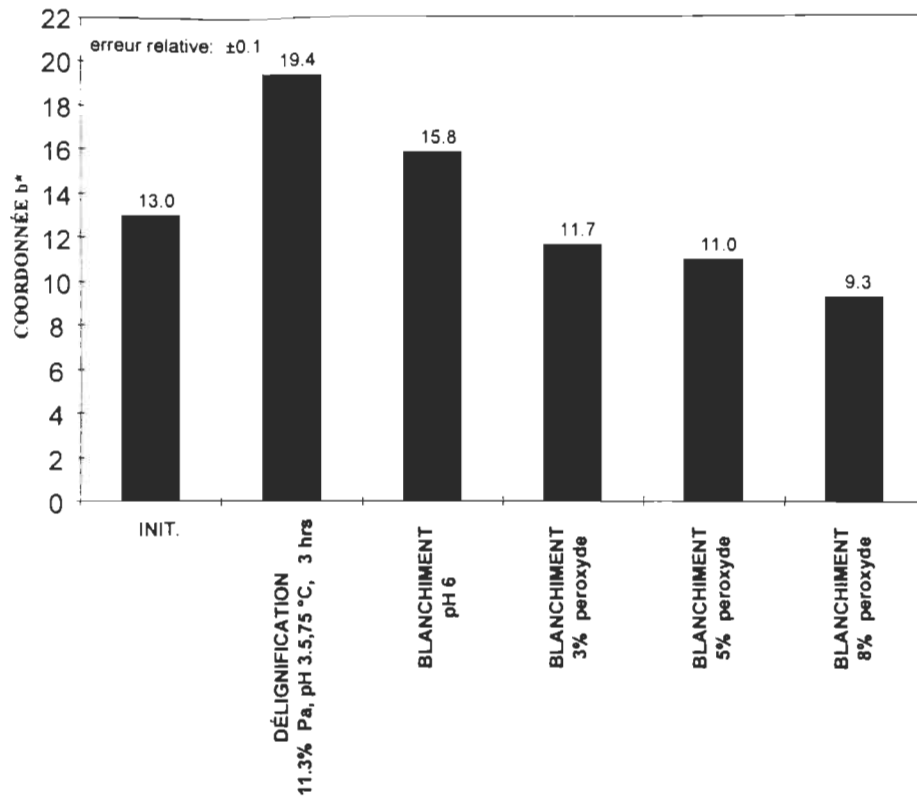


FIGURE 4.39 Les coordonnées b* obtenues dans la séquence (Pa délig./Pa blanch./P).

Tableau 4.4 Les pH initial et final d'un stade P

| | Stade P précédé d'un stade Pa ratio NaOH /H ₂ O ₂ = 1.1 | | Stade P conventionnel ratio NaOH /H ₂ O ₂ = 1.1 | |
|-----------------------------------|--|----------|--|----------|
| | pH initial | pH final | pH initial | pH final |
| 3 % H ₂ O ₂ | 10.0 | 7.6 | 11.4 | 10.0 |
| 5 % H ₂ O ₂ | 10.7 | 9.3 | 11.7 | 11.6 |
| 8 % H ₂ O ₂ | 11.2 | 9.8 | 11.7 | 11.3 |

Après le stade Pa, l'acide acétique formé neutralise l'hydroxyde de sodium ajouté pour le blanchiment au peroxyde. On remarque que le pH final du stade P précédé d'un Pa est aussi inférieur au stade conventionnel.

4.2.6 Comparaison entre un blanchiment avec un stade P et une séquence (Pa dé-lign./Pa blanch./P)

4.2.6.1 Effet sur le niveau de blancheur ISO et la coordonnée b*

Dans cette section, nous avons comparé une pâte blanchie avec un stade P (contrôle) et une séquence (Pa dé-lign./Pa blanch./P) (figure 4.40). La séquence montre des niveaux de blancheur ISO inférieurs à l'étape peroxyde.

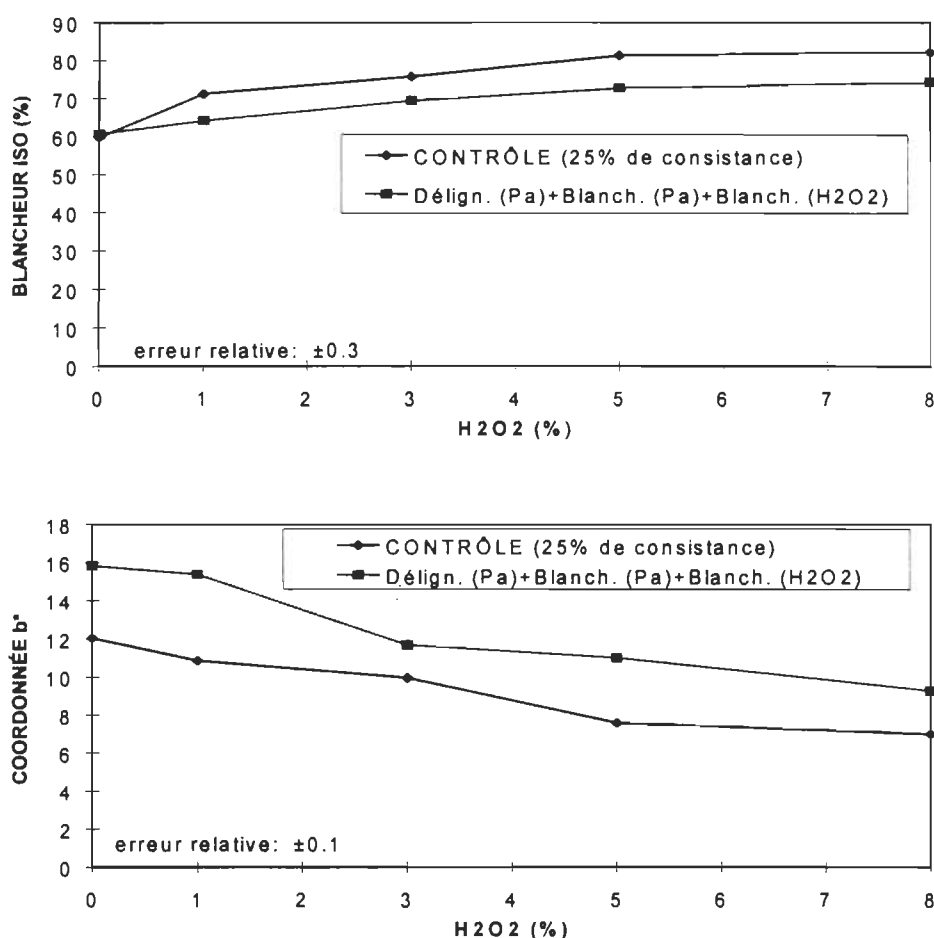


FIGURE 4.40 Blancheur ISO et coordonnée b* en fonction de la charge de peroxyde.

Le niveau de blancheur après le stade de blanchiment avec le Pa résiduel est supérieure de 1.8 points à la pâte écrue mais ne permet pas d'atteindre les niveaux de blancheur d'une

étape peroxyde. Suite à l'application de notre séquence, la teinte jaune du papier demeure plus élevée (figure 4.40). La séquence (Pa délign./Pa blanch./P) montre des résultats de blancheur inférieurs et des valeurs de b^* supérieures à une pâte blanchie en un stade au peroxyde. L'élimination de la lignine par l'acide peracétique produit une pâte avec une lignine oxydée difficile à blanchir.

4.3 MODIFICATION DE LA LIGNINE PAR L'ACIDE PERACÉTIQUE

En constatant que l'élimination de la lignine par l'acide peracétique ne répondait pas à notre objectif. Nous avons modifié la lignine avec de l'acide peracétique, en milieu alcalin, dans ces conditions, l'acide peracétique agit comme un agent de blanchiment.

4.3.1 Blanchiment en deux stades PaP

Dans un premier stade, la pâte fût blanchie avec l'acide peracétique suivi par un stade de blanchiment au peroxyde. Entre les deux stades, il y a eu un lavage. Les conditions expérimentales sont présentées à la figure 4.41.

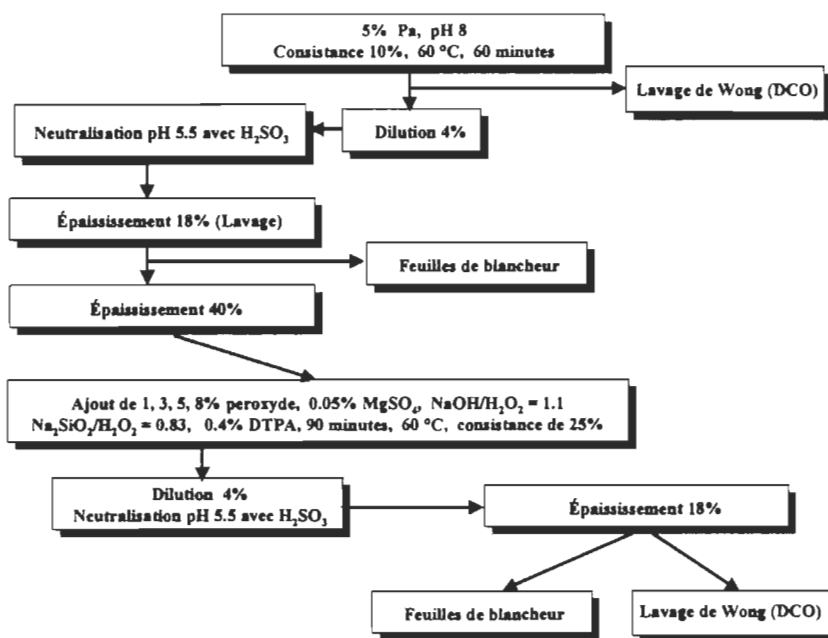


FIGURE 4.41 Schéma du traitement de la pâte avec la séquence PaP.

4.3.1.1 Effet sur le niveau de blancheur ISO et la coordonnée b^*

La figure 4.42 représente la comparaison d'une étape P avec une séquence PaP. Le blanchiment avec le Pa au premier stade apporte un gain de blancheur supplémentaire de 5.2 et de 3.9 points pour les charges de 1 et 3% H_2O_2 respectivement. Ce bénéfice du stade Pa disparaît lorsque les charges en peroxyde sont supérieures à 5%.

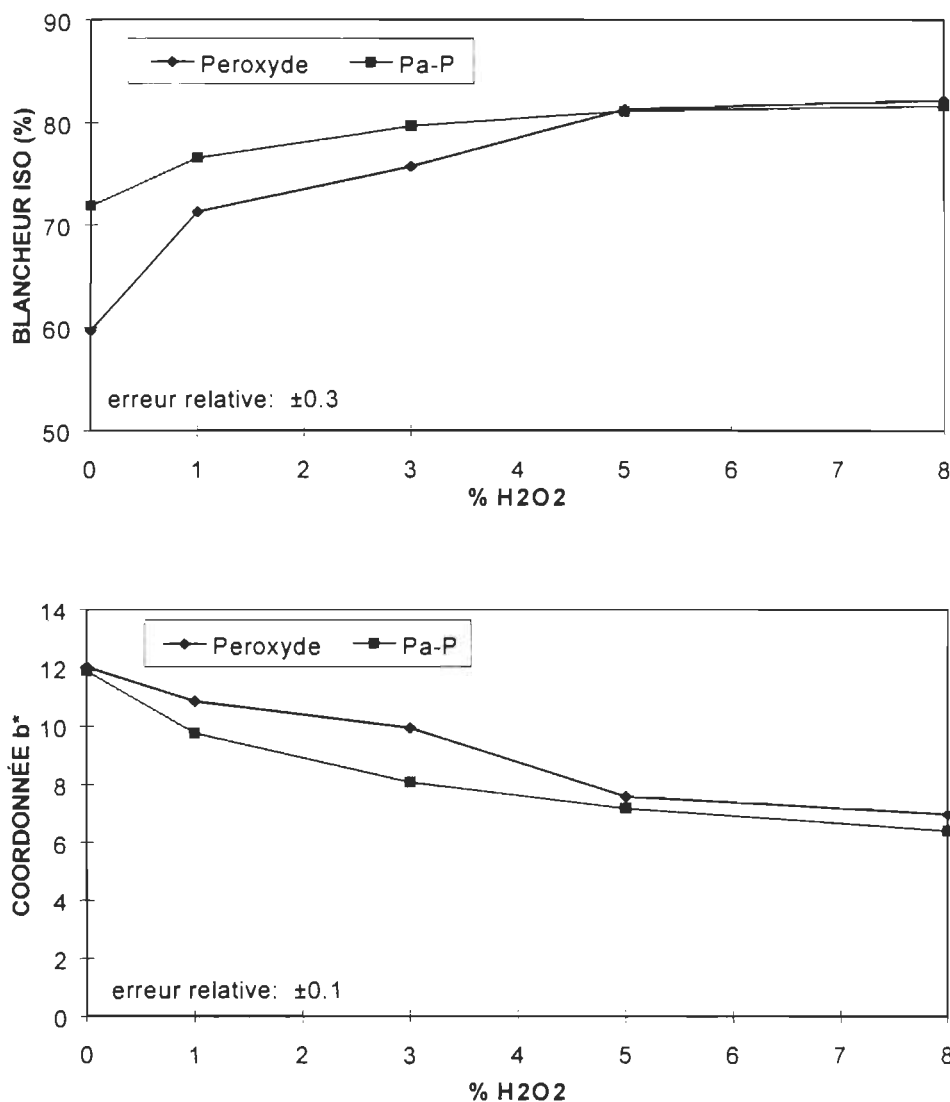


FIGURE 4.42 Blancheur ISO et coordonnée b^* en fonction de la charge de peroxyde; comparaison entre un stade P et deux stades PaP.

Le stade Pa dans la séquence PaP avec lavage permet d'atteindre le maximum de blancheur plus rapidement. L'acide peracétique en premier stade modifie une partie des structures chromophoriques de la lignine, ce qui a pour effet d'augmenter la blancheur. Le stade Pa qui précède un blanchiment au peroxyde avec des charges de 5 et de 8% n'apporte aucun gain de blancheur. La séquence PaP permet d'atteindre des valeurs de b^* inférieures au stade P (figure 4.42)

4.3.2 Blanchiment en deux stades (Pa/P)

En 1995, au 81^e congrès annuelle de l'A.C.P.P., Liebergott [22] présentait des résultats de blancheur obtenus avec les acides peroxygénés mixtes (Pxa) sur une pâte kraft de résineux utilisant les séquences suivantes; P1 lavage P2, P Pxa P, P [PxaP]. La séquence P [PxaP] qui ne contient pas d'étape de lavage entre les stades Pxa et P, montrait la blancheur la plus élevée. Nous avons procédé à des essais similaires, c'est à dire sans étape de lavage entre les stades Pa et P, furent menés sur une pâte thermomécanique. Les conditions expérimentales de la séquence (Pa/P) sont présentées à la figure 4.43.

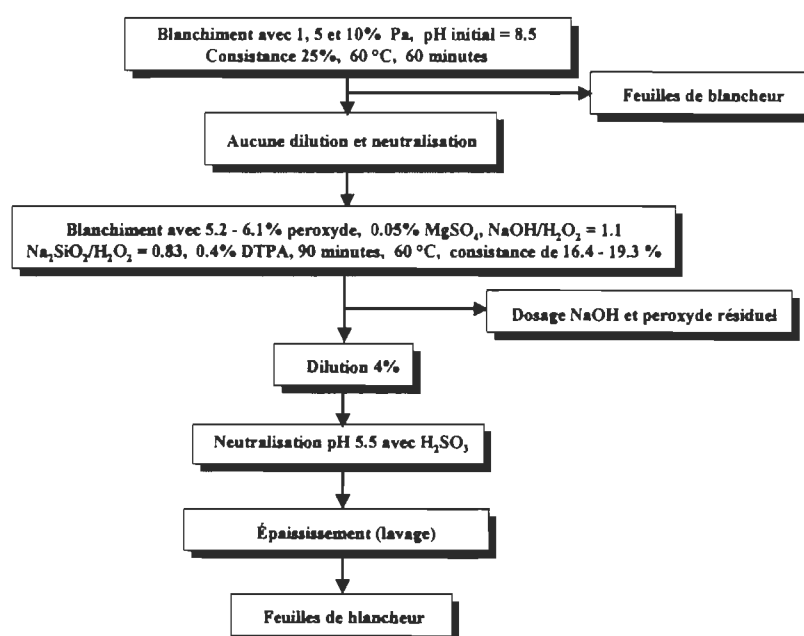


FIGURE 4.43 Schéma du traitement de la pâte avec la séquence (Pa/P).

4.3.2.1 Effet sur le niveau de blancheur ISO et la coordonnée b*

Pour mieux comparer l'efficacité de blanchiment du peroxyde et de l'acide peracétique, les charges appliquées ont été calculées en pourcentage d'oxygène actif (OA). Pour le calcul du pourcentage d'oxygène actif, seulement un oxygène dans le lien O-O est considéré actif [25]. Le pouvoir oxydant ou l'oxygène actif se calcule à partir du ratio de la masse atomique de l'oxygène sur la masse moléculaire de l'acide peracétique (16.0g/76.05g) ou la masse moléculaire du peroxyde (16.0g/34.02g). Ces ratios sont de 0.21 pour l'acide peracétique et 0.47 pour le peroxyde. Le ratio multiplié par la charge détermine le pourcentage d'oxygène actif. Par exemple, 1% d'acide peracétique multiplié par le ratio 0.21 montre 0.21% d'oxygène actif. Sur la figure 4.44, la charge de produits chimiques incorporée dans l'étape est inscrite après les symboles Pa et P.

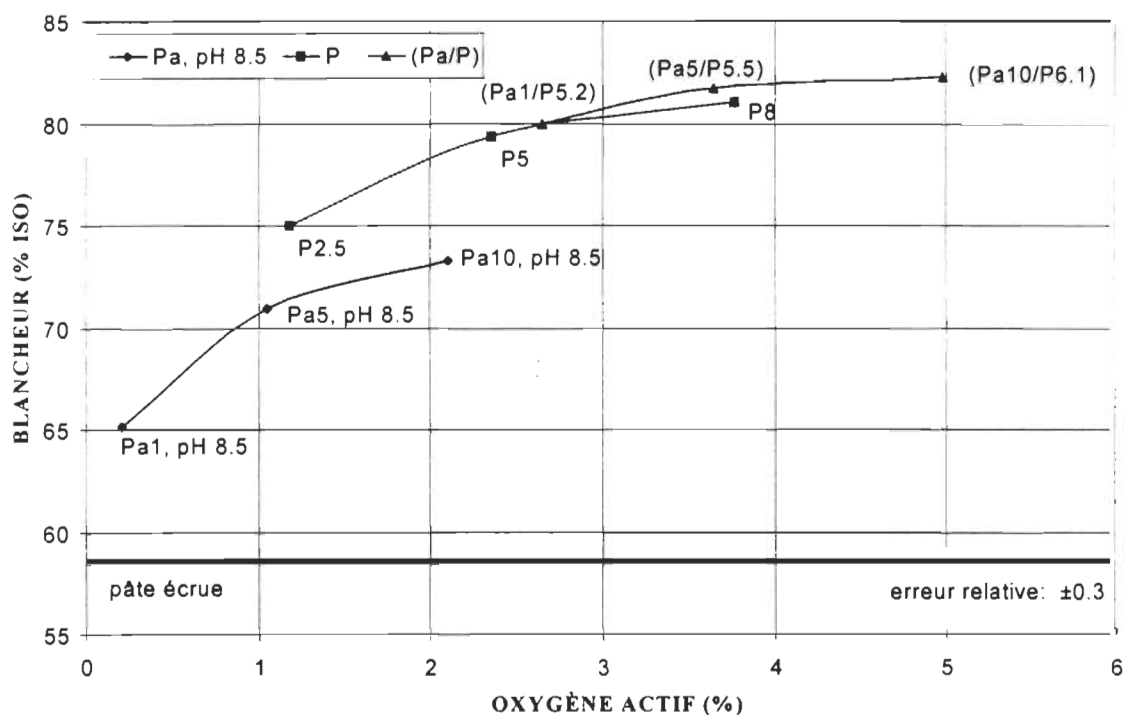


FIGURE 4.44 Blancheur ISO en fonction du pourcentage d'oxygène actif.

Les parenthèses signifient l'absence de lavage entre les deux stades et le signe de division représente un temps de rétention. Une augmentation de l'oxygène actif signifie des niveaux

de blancheur plus élevés. Pour un même pourcentage d'oxygène actif, le peroxyde permet d'atteindre un niveau de blancheur plus élevée que l'acide peracétique. En combinant les deux agents de blanchiment dans une séquence sans lavage, des gains supplémentaires sont observés. Les séquences (Pa5 / P5.5) et (Pa10 / P6.1) ont permis d'obtenir des niveaux de blancheur de 81.7 et 82.2% respectivement alors que le blanchiment avec 8% de peroxyde en un stade a donné 81.0%. Il y a une faible augmentation de blancheur entre 3.6 et 5% OA avec la séquence (Pa / P). L'acide peracétique diminue moins la teinte jaune de la pâte que le fait le peroxyde (figure 4.45). La différence entre les valeurs de b^* croît avec l'augmentation de l'oxygène actif.

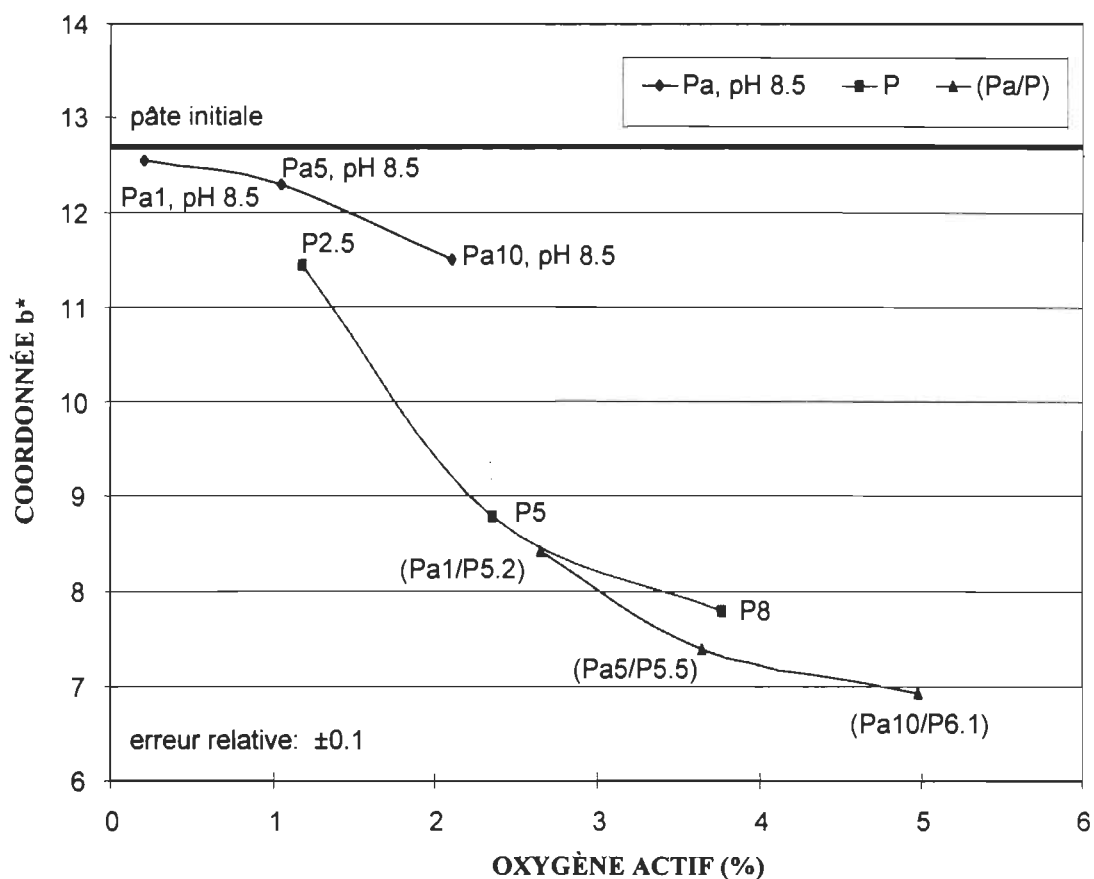


FIGURE 4.45 La coordonnée de couleur b^* en fonction du pourcentage d'oxygène actif.

Le traitement avec 1% d'acide peracétique de la séquence (Pa1 / P5.2) donne une coordonnée b^* similaire à un blanchiment au peroxyde en un stade. Les séquences (Pa5 / P5.5) et (Pa10 / P6.1) ont diminué davantage la valeur b^* comparativement à un peroxyde (8%). Les coordonnées obtenues sont de 7.4 ((Pa5 / P5.5)) et 6.9 ((Pa10 / P6.1)) comparativement à 7.8 pour un stade avec 8% de peroxyde.

La figure 4.46 montre que les séquences (Pa5 / P5.5) et (Pa10 / P6.1) suivent la même relation linéaire que pour un peroxyde pour l'obtention de niveaux de blancheur élevés et de coordonnées b^* inférieures. À une charge de Pa élevée, il y a par contre une plus grande diminution de la coordonnée b^* . Contrairement au Pa, on peut observer que le peroxyde d'hydrogène engendre une augmentation de blancheur qui se traduit par une diminution très importante des valeurs de b^* .

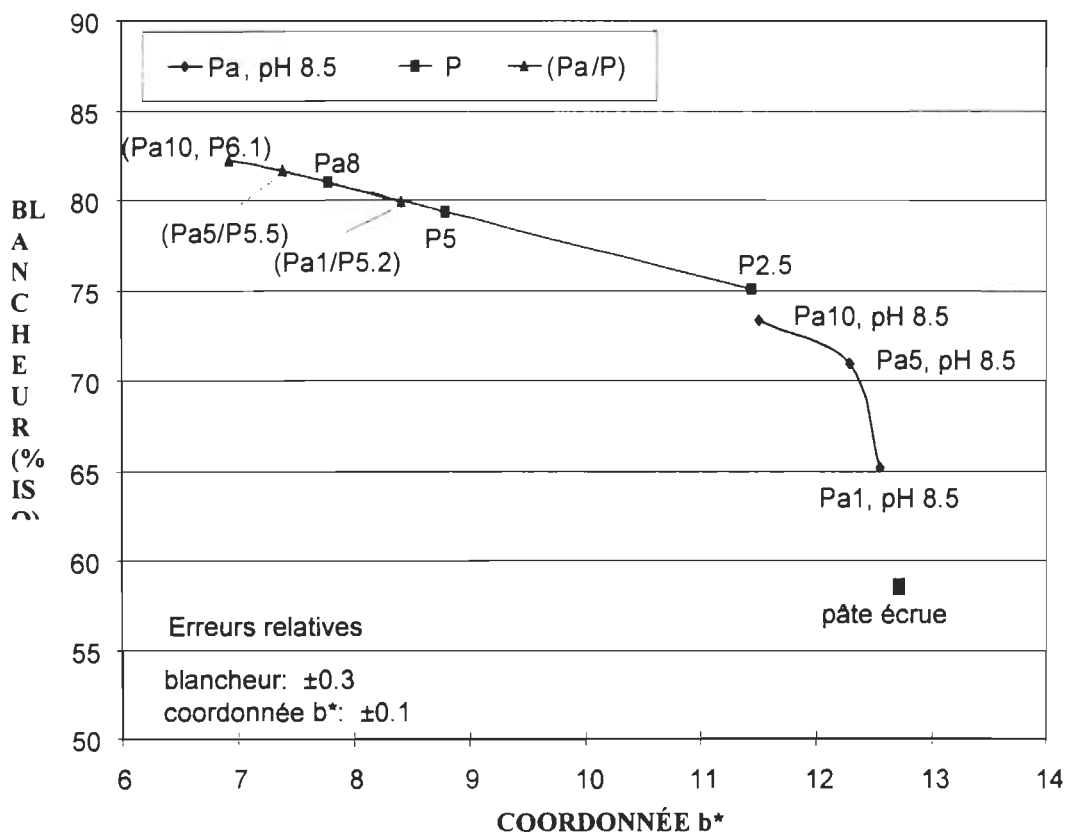


FIGURE 4.46 Blancheur ISO en fonction de la coordonnée b^* .

CHAPITRE V

CONCLUSIONS

La première partie de nos travaux concernait le traitement de la pâte avec l'acide peracétique, nous avons démontré que le niveau de blancheur augmente avec la charge d'acide et le pH initial de la pâte. La coordonnée de couleur b^* en milieu acide est supérieure à la coordonnée b^* de la pâte écrue. La teneur en lignine (indice hypo) varie faiblement avec le pH du milieu et la charge d'acide peracétique utilisée (1 à 8%). La demande chimique en oxygène augmente avec la charge de Pa.

Un temps de rétention et une température plus élevés à pH acide a pour effet de diminuer le niveau de blancheur ISO, le teneur en lignine, par contre, ils augmentent la coordonnée b^* , la demande chimique en oxygène des effluents. Une augmentation du pH initial de la pâte jusqu'à 11 pour une charge fixe d'acide peracétique diminue les coefficients d'absorption, de diffusion et l'opacité. La modification des structures de type aldéhyde aromatique devient de plus en plus importante avec l'augmentation du pH initial de la pâte.

Dans la seconde partie de ce projet, l'élimination de la lignine par l'acide peracétique avec une charge de 87.2% diminue le niveau de blancheur de 14.7 points et l'indice hypo de 48% après 30 minutes de réaction avec la pâte. Un temps de rétention de 2 heures réduit l'indice hypo à 7, ce qui correspond à une teneur en lignine équivalente à une pâte kraft de résineux, de plus, la demande chimique en oxygène est très élevée. La pâte dont la lignine a été oxydée avec une charge élevée d'acide peracétique est plus difficile à blanchir qu'une pâte thermomécanique sans traitement à l'acide peracétique.

Une faible charge d'acide peracétique (10.9%) à pH acide et à basse température affecte peu la blancheur, diminue de 18.4% l'indice hypo et la demande chimique en oxygène se

situé environ à 500 kg/t après 5 heures de réaction. Les coefficients d'absorption, de diffusion et l'opacité décroissent avec un traitement au Pa mais ils sont stables dans le temps.

L'étude par spectroscopie UV de la pâte traitée avec de l'acide peracétique, nous montre une diminution importante des structures aldéhydes aromatiques (bande 350 nm) en milieu acide. Il y a aussi une formation de quinones, elles sont produites par l'oxydation des structures de type guaiacyle. La séquence (Pa délignification/ Pa blanchiment / P) permet d'obtenir des résultats de blancheur inférieurs à une pâte blanchie en un stade au peroxyde et accentuent la teinte jaune de la pâte.

Suite aux résultats d'élimination de la lignine non concluants, nous avons procédé à la modification de la lignine. Pour un même pourcentage d'oxygène actif, le peroxyde permet l'obtention d'un niveau de blancheur plus élevé que l'acide peracétique. Une séquence sans lavage de type (Pa / P) nous permet d'obtenir un niveau de blancheur supérieur à une étape au peroxyde (8%). L'étape Pa dans la séquence PaP avec lavage interstade permet d'atteindre le maximum de blancheur plus rapidement.

Dans les travaux futurs, une optimisation des étapes Pa et P suivi d'un blanchiment à l'hydrosulfite permettra d'atteindre sans doute le niveau de blancheur recherché pour la pâte thermomécanique.

CHAPITRE VII

BIBLIOGRAPHIE

1. Janknecht, S., Dessureault, S., Lafrenière, S., Barbe, M.C., "Bleaching processes for the production of BCTMP pulps of high brightness", Pulping Conference, Orlando, pp. 933-951 (1991).
2. Dessureault, S., Lafrenière, S., Barbe, M.C., Leduc, C., Daneault, C., "Bleaching processes for the production of mechanical and chemi-mechanical pulps of high brightness", Pulp Paper Can. 95 (7): T264-T272 (1994).
3. Li, Z., Ni, Y., Van Heiningen, A. R. P., "Incorporation of peracetic acid into brightening of mechanical pulps", Pulp Paper Can. 98 (5): 34-37 (1997).
4. Joachimides, T., "High brightness mechanical pulps", Pulping Conference, pp. 131-139 (1989).
5. Lachenal, D., de Choudens, C., Bourson, L., "Bleaching of mechanical pulp to very high brightness", Pulping Conference, pp.569-573 (1986).
6. Leduc, C., Gagné, C., Barbe, M.C., Daneault, C., "Bleaching of chemimechanical pulps: a comparison of oxidizing and reducing multistage sequences", Tappi Pulping Conference, Seattle, octobre, pp.629-640 (1989).
7. Lachenal, D., Bourson, L., Lachapelle, R., "Blanchiment des pâtes à haut rendement jusqu'à des niveaux de blancheur très élevés", A.T.I.P. 42 (8) : 433-444 (1988).
8. Devenyns, J., Desprez, F., Troughton, N., "Peracetic acid as a selective prebleaching agent: an effective option for the production of fully bleached TCF kraft pulps", Non Chlorine Bleaching Conference, HHI, SC, pp. 1-11 (1993).
9. Troughton, N. A., Desprez, F., Devenyns, J., "Peroxygens as delignification and bleaching agents for chemical pulp", Biennial Workshop on Emerging Pulping and Chlorine-Free Bleaching Technologies, pp. 1-4 (1993).
10. Wayman, M., Anderson, C. B., Rapson, W. H., "Peracetic acid bleaching of groundwood from nine Canadian wood species", Tappi 48 (2): 113-120 (1965).
11. Stevens, W. P., Marton, R., "Effect of Peracetic acid on the properties of high yield pulps", Tappi 49 (10): 452-456 (1966).

12. Liebergott, N., Heitner, C., "Multistage brightening of high yield and ultra high-yield wood pulps", U.S. Patent 4 804 440, pp. 1-10, February (1989).
13. Valette, P., De Choudens, C., "Le bois, la pâte, le papier", 2^e éd., Centre Technique de l'industrie des papiers, Grenoble, France, Chap. 1 pp.17-30, Chap. 2 , pp.38-40 (1987).
14. Garceau, J.J. et al, "Pâtes mécaniques et chimico-mécaniques", éd. La section technique Association canadienne des producteurs de pâtes et papiers (1989).
15. Smook, G. A., "Manuel de technicien et de la technicienne en pâtes et papiers", 1^{ère} éd., Cégep de Trois-Rivières, Trois-Rivières, Canada, Chap. 1, p.5, Chap. 4, p.47 (1989).
16. Comité du blanchiment de la section technique ACPPI, "Glossaire des termes techniques de blanchiment", 1^{ère} éd., La section technique Association canadienne des producteurs de pâtes et papiers, Montréal, Canada, p.23, p.28 (1990).
17. Glamer, W.G., Glamer, H.R., "Softwood lignin model structure", *Holzforschung* 28 (1), p.5 (1974).
18. Franzen, R.G., "General and selective upgrading of mechanical pulps", International Mechanical Pulping Conference, pp.19-32 (1985).
19. Sarkanen, K.V., Ludwig, C.H., "Lignins occurrence, formation, structure and reactions", John Wiley & Sons, Inc., New York, U.S.A., pp.729-739 (1971).
20. Leask, R.A., Kocurek, M.J., "Pulp and Paper Manufacture", Vol. 2, 3^e éd., CPPA/TAPPI, Montréal, Canada, p.102 (1987).
21. Paquet, R., Anderson, J. R., Wilkinson, W., "Fabrication en usine et utilisation d'acides peroxygénés dans le blanchiment de pâtes mécaniques", Conférence technologique estivale, Québec, pp. 29-37 (1995).
22. Liebergott, N., "Di-Per process time for a change peracid delignification and bleaching", 81st Annual Meeting CPPA, Montréal, Canada, pp. B157-B170 (1995).
23. Geng, Z. P., Chang, H-m, Jameel, H., Evans, B., Amini, B., Webster, J. R., "Mixed peracids: manufacture and use as non-chlorine delignification and bleaching agents", Tappi Pulping Conference, Atlanta, pp. 353-362 (1993).
24. Dence, C.W., Reeve, D.W., "Pulp bleaching: Principles and Practice, ed. Tappi Press, Atlanta, Section IV, Chap. 10, p. 436 (1996).

25. Amini, B., Webster, J., "On-site peracids: tools for bleaching strategies to meet the cluster rule and considerations on selecting among them", *Tappi* 78 (10): 121-133 (1995).
26. Reichert, J. S., McNeight, S. A., Elston, A. A., "Stabilization of peracid solutions.", U.S. Patent 2 347 434, pp. 1-6, April (1994).
27. Springer, E. L., "Delignification of aspen wood using hydrogen peroxide and peroxy-monosulfate", *Tappi Journal* 73 (1): 175-178 (1990).
28. Meier, J., Arnold, G., "Process for bleaching and delignification of lignocellulosic", U.S. Patent 5 091 054, pp. 1-14, February (1992).
29. Yuan, Z., Ni, Y., Van Heiningen, A.R.P., "Kinetics of peracetic acid decomposition Part I: Spontaneous decomposition at typical pulp bleaching conditions", *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 75 (1): 37-41 (1997).
30. Yuan, Z., Ni, Y., Van Heiningen, A.R.P., "Kinetics of peracetic acid decomposition Part II: pH effect and alkaline hydrolysis", *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 75 (1): 42-47 (1997).
31. Sarkanen, K. V., Suzuki, J., "Delignification by Peracetic Acid", *Tappi* 48 (8): 459-464 (1965).
32. Nimz, H.H., Schwind, H., "Oxydation of lignin and lighin model compounds with peracetic acid", *Polymer-Institut der Universität, Hertzstr. 16, D-7500 Karlsruhe 21*, pp. II:105-II:111 (1981).
33. Strumila, G., Rapson, H., "Reaction products of neutral peracetic acid oxidation of model lignin phenols", *Pulp Paper Can.* 76 (9): T276-T280 (1975).
34. Allinger, N.L., CAVA, M.P., De Jongh, D.C., Johnson, C.R., Lebel, N.A., Stevens, C.L., "Chimie organique", Vol. 2, 1ère éd., McGraw-Hill, Paris, France, p.529 (1975,1976).
35. Arnould, P., "Cours de chimie organique", 15è éd., Dunod, Paris, France, p.297 (1990).
36. Liebergott, N., "Peracid delignification and bleaching of chemical pulps part I: delignification", *Pulp Paper Can.* 97 (2): T45-T50 (1996).
37. Hill, R. T., Walsh, P. B., Hollie, J. A., "Peracetic acid-an effective alternative for chlorine compound free delignification of kraft pulp", *Tappi Pulping Conference, Boston*, pp. 1219-1230 (1992).

38. Desprez, F., Devenyns, J., Troughton, N., "P*: one-stage hydrogen peroxide full bleaching of previously delignified softwood kraft pulp", Tappi Pulping Conference, Atlanta, pp. 443-452 (1993).
39. Hatch, R. S., "The Bleaching of Pulp", pp. 104-118.
40. Liebergott, N., "Peracid delignification and bleaching of chemical pulp part II: oxidation", Pulp Paper Can. 97 (3): T104-T107 (1996).
41. Rapson, W. H., Anderson, C. B., "Bleaching in five stages to the asymptotic limit using only one oxidant and sodium hydroxide", Int'l Pulp Bleaching Conference, pp. 227-230 (1985).
42. Liebergott, N., "Bleaching of cellulosic pulp", Canadian Patent 902861, pp. 1-13, June (1972).
43. Rapson, W. H., Wayman, M., Anderson, C. B., "Paper bleaching - A new process", Tappi 48 (2): 65-72 (1965).
44. Bailey, C. W., Dence, C. W., "Peroxyacetic Acid Bleaching of chemical pulps", Tappi 49 (1): 9-15 (1966).
45. Cael, J. J., "Process for pretreating wood chips with monoperoxy sulfuric acid or its salts prior to alkaline pulping", U.S. Patent 4 475 984, pp. 1-6, October (1984).
46. Wayman, M., Harris, G. R., "Pulping of lignocellulosic material", U.S. Patent 2,939,813, June (1960).
47. Gellerstedt, G., "Peracids: Technology Review", Kungl Tekniska Högskolan (1986).
48. Pedneault, C., Robert, S., Pellerin, C., "Blanchiment par de nouveaux agents réducteurs", Les papetières du Québec 7 (3): 24-28 (1996).
49. Dence, C.W., Reeve, D.W., "Pulp bleaching: Principles and Practice, ed. Tappi Press, Atlanta, Section V, Chap. 1, p. 483 (1996).
50. Dence, C.W., Reeve, D.W., "Pulp bleaching: Principles and Practice, ed. Tappi Press, Atlanta, Section III, Chap. 4 et 5, pp. 163-210 (1996).
51. Wong et al, "A method for the evaluation of effluent quality of various mechanical pulping processes", Pretirés, Congrès annuel de l'A.C.P.P., Montréal, Canada, pp. 27-30 (1981).
52. Schmidt, J. A., Heitner, C., "Light-induced yellowing of mechanical and ultra high yield pulps. Part 1. Effect of methylation, NaBH₄ reduction and ascorbic acid on

chromophore formation”, *Journal of wood chemistry and technology* 11(4), 397-418 (1991).

53. Dence, C.W., Reeve, D.W., “Pulp bleaching: Principles and Practice, ed. Tappi Press, Atlanta, Section VII, Chap.2, p. 697 (1996).
54. Dence, C.W., Reeve, D.W., “Pulp bleaching: Principles and Practice, ed. Tappi Press, Atlanta, Section VII, Chap.2, p. 701 (1996).
55. Steiner, A., *Svensk Papperstid*, 64, 20 (1961).

ANNEXE I

Méthode de dosage de l'acide peracétique par iodométrie (Méthode provenant de Solvay Interlox)

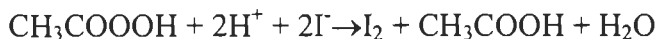
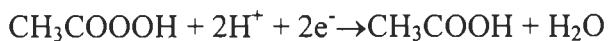
1-Principe de la méthode

Dosage d'une solution contenant de l'acide peracétique et du H_2O_2 .

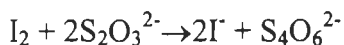
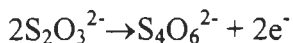
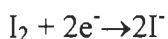
Détermination de la teneur en oxydant total $[\text{CH}_3\text{COOOH}] + [\text{H}_2\text{O}_2]$ par iodométrie en milieu sulfurique.

Pour déterminer la teneur en acide peracétique seul par iodométrie, il est nécessaire de travailler à très basse température ($3-4^\circ\text{C}$) en milieu tamponné (tampon acétique: $\text{pH}=4.6$).

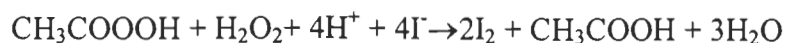
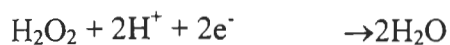
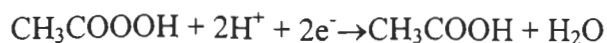
1.1-Dosage de $[\text{CH}_3\text{COOOH}]$ par iodométrie à basse température ($<5^\circ\text{C}$) après ionisation de l'acide peracétique au moyen d'un acide organique: CH_3COOH (Acide Acétique).



L'iode dégagé est titré par $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:



1.2-Dosage de $[\text{CH}_3\text{COOOH}] + [\text{H}_2\text{O}_2]$ (pouvoir oxydant total, appelé aussi oxygène actif total) par iodométrie après ionisation totale des réactifs au moyen d'un acide minéral: H_2SO_4 .



L'iode dégagé est titré par $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

2- Matériel.

- Erlen de 500 mL.
- Burette graduée de 50 mL.
- Agitateur magnétique.
- Cristalliseur en verre fin.

3-Réactifs.

- H_2SO_4 11N contenant 180 mg/L de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ pour catalyser l'oxydation de l'iode.
- Solution de KI environ 1M.
- Solution de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.1N.
- Tampon acétique pH=4.6 avec:
 - 120 mL de CH_3COOH glacial.
 - 500 mL de NaOH 2N.
 - 380 mL d'eau déminéralisée.
- Solution d'amidon fraîche à 5 g/L (Vitex)
- Glaçons (préparés à partir d'eau déminéralisée) et glace pilée.

4-Mode opératoire

4-1-Dosage de CH_3COOOH (Acide Peracétique) par iodométrie après ionisation organique.

Dans un erlen de 500 mL à col large, introduire quelques mL d'eau déminéralisée et 20 mL de tampon acétique pH=4.6. Ajouter ensuite une prise d'échantillon p équivalente à environ 40 mg d'acide peracétique (soit, par exemple, 20 mL d'une dilution de 5 mL dans 1000 mL d'une solution à 400 g/L).

Placer l'erlen dans un cristallisoir contenant de la glace pilée et de l'eau en quantité suffisante pour que le volume de liquide se trouvant dans l'erlen puisse être refroidi convenablement. Ajouter ensuite 5 à 6 glaçons d'eau déminéralisée et une puce magnétique.

Placer l'ensemble sur un agitateur magnétique. Agiter et laisser refroidir le contenu de l'erlen jusqu'à ce que la température atteigne 3 à 4 °C (vérifier avec un thermomètre, elle doit impérativement être inférieure à 5°C).

Ajouter ensuite 10 mL de solution de KI 1M et titrer immédiatement et rapidement avec du thiosulfate 0.1N jusqu'à coloration jaune paille. Introduire quelques mL de solution d'amidon et continuer à titrer jusqu'à décoloration.

4.2-Dosage de $\text{CH}_3\text{COOOH} + \text{H}_2\text{O}_2$ (oxygène actif total) par iodométrie après ionisation minérale.

Dans un erlen de 500 mL, introduire successivement 100 mL d'eau déminéralisée, 10 mL de la solution de H_2SO_4 , 10 mL de solution de KI 1M.

Ajouter une prise p équivalente à ± 40 mg d'acide peracétique (prise identique en volume à la prise de la phase 1) et laisser reposer le tout durant 5 minutes de manière à ce que la réaction se développe (boucher l'erlen et placer l'ensemble et placer l'ensemble à l'abri de la lumière).

Titre avec $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.1 N jusqu'à coloration jaune paille, ajouter quelques mL de solution d'amidon et continuer à titrer jusqu'à décoloration.

5-Résultats.

p=prise d'échantillon pour CH_3COOOH ou pour $\text{CH}_3\text{COOOH} + \text{H}_2\text{O}_2$.

n_1 =nombre de mL titré pour CH_3COOOH .

n_2 =nombre de mL titré pour $\text{CH}_3\text{COOOH} + \text{H}_2\text{O}_2$.

5.1-Résultats exprimés en g d'oxydant/L.

$$n_1 \cdot 1/p \cdot 0.1 \cdot 76 \cdot 1/2 = \text{g CH}_3\text{COOOH/L}$$

$$(n_2 - n_1) \cdot 1/p \cdot 0.1 \cdot 34 \cdot 1/2 = \text{g H}_2\text{O}_2/\text{L}$$

5.2-Résultats exprimés en g d'oxygène actif/L.

$$n_1 \cdot 1/p \cdot 0.1 \cdot 16 \cdot 1/2 = \text{g O actif CH}_3\text{COOOH/L}$$

$$(n_2 - n_1) \cdot 1/p \cdot 0.1 \cdot 16 \cdot 1/2 = \text{g O actif H}_2\text{O}_2/\text{L}$$

$$n_2 \cdot 1/p \cdot 0.1 \cdot 16 \cdot 1/2 = \text{g O actif total/L}$$

6-Remarque.

Le port de gants en vinyl et de lunettes de sécurité s'impose!